

**HEVELINE DAL MAGRO FOLLMANN**

**UTILIZAÇÃO DE DERIVADOS DA GLICERINA NA PRODUÇÃO DE  
PLASTIFICANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, do Departamento de Química, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Sônia Faria Zawadzki

**CURITIBA**

**2009**

A DEUS, pela vida e presença constante em todos os momentos.

A meus pais, Dary e Mari, e às minhas irmãs Helem e Hioná, pelo carinho, amor, apoio, confiança e dedicação.

“Só os que se arriscam a ir longe demais  
são capazes de descobrir o quão longe se  
pode ir”.

Thomas Stearns Eliot

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b>	<b>III</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS</b>	<b>VIII</b>
<b>RESUMO</b>	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
2.1 Objetivo geral	3
2.2 Objetivos específicos	3
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
3.1 Glicerina	4
3.2 Polihidroxialcanoatos – PHAs	9
3.3 Poli (cloreto de vinila) – PVC	11
3.4 Plastificantes	14
3.5 Tipos de agentes acilantes empregados	26
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>29</b>
4.1. Reagentes	29
4.2 Equipamentos	29
4.3 Procedimento experimental	30
4.3.1 Síntese dos derivados acilados da glicerina	30
4.3.1.1 Escolha do agente acilante	30
4.3.1.2 Glicerina + ácido láctico (GLIAL)	31
4.3.1.3 Glicerina + ácido láctico + anidrido acético (GLIALAC)	32
4.3.2 Caracterização estrutural dos derivados acilados	32
4.3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR	32
4.3.2.2 Determinação do índice de hidroxilas	32
4.3.2.2.1 Validação analítica	33
4.3.2.2.2 Determinação da linearidade	33
4.3.2.2.3 Determinação da precisão (intra-dia e inter-dias)	34
4.3.2.2.4 Análise das amostras	34
4.3.2.3 Determinação do índice de carboxilas	34
4.3.2.4 Avaliação por espectroscopia de ressonância magnética nuclear	35
4.3.2.5 Determinação do perfil dos produtos por cromatografia de exclusão por tamanho	35
4.4 Caracterização física	36
4.4.1 Análise da viscosidade	36
4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)	36



4.5 Análise cromatográfica das águas de lavagem .....	36
4.6 Preparação do filmes plastificados .....	37
4.7 Avaliação do efeito plastificante.....	37
4.7.1 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	37
4.7.2 Caracterização mecânica.....	38
4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	39
4.7.4 Ensaio de estabilidade ao calor.....	39
4.7.5 Ensaio de resistência química aos solventes .....	39
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1 Síntese e caracterização dos derivados acilados da glicerina.....	41
5.2 Determinação do índice de hidroxilas.....	48
5.3 Determinação do índice de carboxilas.....	52
5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	54
5.5 Análise termogravimétrica (TGA).....	56
5.6 Análise cromatográfica das águas de lavagem .....	59
5.7 Avaliação das melhores condições de reação .....	64
5.8 Determinação do perfil dos produtos por cromatografia de exclusão por tamanho..	64
5.9 Síntese e caracterização do GLIALAC .....	67
5.10 Análise do precipitado branco obtido no meio reacional .....	72
5.11 Preparação de filmes a partir dos derivados acilados da glicerina.....	73
5.12 Avaliação do efeito plastificante.....	76
5.12.1 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	76
5.12.1.1 Composição com a matriz polimérica de PVC .....	76
5.12.1.2 Composição com a matriz polimérica de PHBV .....	77
5.12.2 Caracterização mecânica .....	78
5.12.2.1 Composição com a matriz polimérica de PVC .....	78
5.12.2.2 Composição com a matriz polimérica de PHBV .....	85
5.12.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	87
5.12.4 Ensaio de estabilidade ao calor .....	90
5.12.5 Ensaio de resistência química aos solventes .....	99
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>102</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>104</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>116</b>

## AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Profs. Drs. Luiz Pereira Ramos e Sônia Faria Zawadzki, pelas orientações, discussões enriquecedoras, dedicação, paciência e a amizade construída durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ronilson Vasconcelos Barbosa, pela participação no exame de qualificação, apoio, amizade, constante incentivo e sugestões apresentadas na realização deste trabalho.

Às Profas. Dras. Leni Akcelrud e Regina Sandra Veiga Nascimento, pelas preciosas sugestões e contribuições como membros componentes da Banca Examinadora.

Aos Profs. Drs. Patricio Peralta Zamora e Noemi Nagata, e à doutoranda Gilcéia Aparecida Cordeiro pela colaboração no desenvolvimento do planejamento fatorial, amizade, carinho e pelos momentos de alegria e confraternização.

Ao Programa de Pós-graduação em Química e ao Departamento de Química, da Universidade Federal do Paraná, pela oportunidade.

Aos amigos Arion Zandoná Filho e Thiago Alessandre Silva, pelas análises de GPC.

Ao amigo Rafael Augusto Soldi, pelas análises de RMN.

Aos amigos Alexandre Mikowski e Marco Aurélio Woehl, pelo auxílio na realização das análises mecânicas.

À Soraia Zaioncz e Paulo Picciani, do Instituto de Macromoléculas da UFRJ, pelas análises de DSC.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC), na figura do pesquisador Sérgio Henk, pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Polímeros Sintéticos e do Laboratório de Química de Fitobiomassas, Arion, Beatriz, Claudiney, Claudio, Emir, Fabiano, Graciela, Paula, Thiago, Janilson, Juliana, Josiane, Kely, Luiz, Márcia, Marco, Michel, Patrícia, Paulo, Reinaldo, Ricardo, Rui, Simone, Tatiana e Tiago, agradeço a amizade e a colaboração ao longo desses dois anos de trabalho.

Aos amigos Paulo Vitor Farago e Josiane Padilha de Paula, pelo apoio incondicional e pela disposição constante em me auxiliar.

À grande amiga Vanderléia Assmann, que esteve sempre presente em todas as horas, pelo ombro amigo, pelas palavras de apoio e carinho.

Aos amigos Reinaldo Yoshio Morita, Beatriz Pereira, Cryshelen Bugay, Márcia Valéria Gaspar de Araújo e Tatiana Kubota, pelo apoio, companheirismo e amizade.

À toda a família da GB3, aos que passaram e aos que continuam presentes em todos os momentos: Alex, Ana, Dayana, Gláucio, Judith, Lucileide, Mara, Mariane, Solange, Vanderléia e Vanessa.

Às amigas que considero especiais: Cristina Simionatto, Franciele Savariz, Karine Parizotto, Luciana Nunez, Skarleth Belo, Tatiana Fiorelli, Cristiana da Silva, Vanessa Chapla e Ricardo Schneider.

Agradeço especialmente a minha família, sem a qual a realização deste trabalho não teria sido possível.

A todos os que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento do presente trabalho, MUITO OBRIGADA!

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Distribuição do consumo da glicerina pelos diferentes setores industriais no Brasil .....	5
Figura 2 – Produção de ácido acrílico e acrilonitrila a partir da glicerina.....	6
Figura 3 – Produção de propilenoglicol a partir da glicerina.....	6
Figura 4 – Produção de epícloridrina a partir da glicerina .....	7
Figura 5 – Fórmula estrutural geral dos polihidroxialcanoatos – PHAs .....	10
Figura 6 – Estrutura química do poli(cloreto de vinila) .....	11
Figura 7 – Representação esquemática das forças de interação dipolares entre as cadeias do PVC.....	12
Figura 8 – Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila) (PVC) .....	12
Figura 9 – Exemplo ilustrativo do efeito da plastificação interna.....	18
Figura 10 – Exemplo ilustrativo do efeito da plastificação externa.....	19
Figura 11 – Mecanismo de plastificação do PVC pelo ftalato de dioctila .....	22
Figura 12 – Estrutura de alguns plastificantes convencionais: (a) ftalato de dioctila (DOP), (b) adipato de n-dibutila, (c) trimelitato de trioctila (TOTM), e (d) ftalato de diisodecila (DIDP). .....	24
Figura 13 – Determinação da temperatura de transição vítrea.....	38
Figura 14 - Reação genérica da acilação da glicerina empregando ácidos orgânicos .....	41
Figura 15 - Espectro no infravermelho (FTIR) do produto da reação de número 4 (ácido láctico + glicerina).....	42
Figura 16 - Reação da acilação da glicerina e ácido láctico, supondo esterificação completa.....	43
Figura 17 – Possíveis produtos formados da reação de acilação entre a glicerina e o ácido láctico .....	44
Figura 18 - Espectros de FTIR dos produtos das reações de acilação, descritas no planejamento fatorial .....	46
Figura 19 – Reação de oxidação do dicromato de potássio em meio ácido .....	49
Figura 20 – Curva de calibração para a determinação de grupos OH em polímeros, utilizando como padrão CAPA® 2085.....	49
Figura 21 – Diagrama de representação geométrica dos valores do índice de carboxila obtidos para os produtos das reações de acilação .....	53
Figura 22 – Unidade proposta para o GLIAL, glicerina + ácido láctico .....	54
Figura 23 – Espectro de RMN <sup>1</sup> H (200 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do produto GLIAL.....	55
Figura 24 – Espectro de RMN <sup>13</sup> C (50 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do produto GLIAL....	56
Figura 25 – Determinação da temperatura inicial de perda de massa pela extrapolação do evento térmico (T <sub>onset</sub> ); (a) GLIAL e (b) DOP .....	57
Figura 26 – Análise termogravimétrica e a derivada primeira da curva; (a) GLIAL e (b) DOP .....	59

Figura 27 - Cromatograma da fase aquosa das reações de 1 a 4 (glicerina + ácido láctico), com detecção por refratometria diferencial, onde AL = ácido láctico e GLIC = glicerina.....	61
Figura 28 - Cromatograma da fase aquosa das reações de 5 a 8 (glicerina + ácido láctico), com detecção por refratometria diferencial, onde AL = ácido láctico e GLIC = glicerina.....	61
Figura 29 - Cromatograma da fase aquosa das reações dos pontos centrais (glicerina + ácido láctico), com detecção por refratometria diferencial.....	62
Figura 30 – Cromatogramas de SEC para os produtos das reações utilizando a temperatura de 140°C .....	65
Figura 31 – Espectro de FTIR da amostra GLIAL (glicerina + ácido láctico) e GLIALAC (GLIAL + anidrido acético).....	68
Figura 32 – Estrutura do GLIALAC.....	68
Figura 33 – Espectro RMN <sup>1</sup> H do produto GLIALAC.....	69
Figura 34 – Espectro RMN <sup>13</sup> C do produto GLIALAC.....	69
Figura 35 – Cromatogramas de SEC para os produtos GLIAL e GLIALAC .....	70
Figura 36 – Análise termogravimétrica do produto GLIALAC para a determinação das temperaturas inicial e final de perda de massa .....	71
Figura 37 – Análise termogravimétrica e a derivada primeira da curva do produto GLIALAC .....	71
Figura 38 – Espectro da região do infravermelho do precipitado branco .....	72
Figura 39 – Fotos dos filmes de PVC puro e plastificado.....	75
Figura 40 – Fotos dos filmes de PHBV puro e plastificado com 70% de GLIAL .....	76
Figura 41 – Variação da tensão vs. deformação do PVC com diferentes percentagens de DOP.....	79
Figura 42 – Variação da tensão vs. deformação do PVC com diferentes percentagens de GLIAL .....	80
Figura 43 – Variação da tensão vs. deformação do PVC com diferentes percentagens de GLIALAC .....	80
Figura 44 – Variação da tensão vs. deformação do PVC com diferentes percentagens de DOP + GLIALAC.....	81
Figura 45 – Variação da deformação máxima do PVC com diferentes percentagens dos plastificantes em estudo .....	82
Figura 46 – Variação do módulo de Young dos filmes de PVC com diferentes percentagens dos plastificantes em estudo.....	83
Figura 47 – Variação do limite de resistência à tração do PVC com diferentes percentagens dos plastificantes em estudo.....	84
Figura 48 – Variação da tensão vs. deformação do PHBV com diferentes percentagens de GLIAL .....	85
Figura 49 – Variação da deformação máxima do PHBV com diferentes percentagens do plastificante GLIAL .....	86
Figura 50 – Variação do limite de resistência a tração (A) e módulo de elasticidade (B) em função do percentual de GLIAL utilizado na plastificação dos filmes de PHBV .....	86

Figura 51 – Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície (1000x) e da fratura (3000x), respectivamente, dos filmes puros de PVC (A) e PHBV (B) puros .....	88
Figura 52 – Fotomicrografias obtidas por MEV das superfícies (1000x) e fraturas (3000x), respectivamente, dos filmes de PVC com: 10% (A) e 20% (B) de GLIALAC .....	89
Figura 53 – Fotomicrografias obtidas por MEV das superfícies (1000x) e fraturas (3000x), respectivamente, dos filmes de PVC contendo: 3% de DOP + 7% de GLIALAC (A) e 3% de DOP + 17% GLIALAC (B) .....	89
Figura 54 – Fotomicrografias obtidas por MEV das superfícies (1000x) e fraturas (3000x), respectivamente, dos filmes de PHBV com: 30% (A) 50% (B) e 70% (C) do plastificante GLIAL .....	90
Figura 55 – Proposta para o mecanismo de degradação térmica do PVC (desidrocloração).....	92
Figura 56 – Variação da perda de massa com o tempo de exposição dos filmes de PVC com os plastificantes: DOP (A) GLIAL (B) GLIALAC (C) e DOP + GLIALAC (D); à temperatura de $177 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .....	94
Figura 57 – Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PVC com o plastificante DOP .....	95
Figura 58 - Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PVC com o plastificante GLIAL.....	96
Figura 59 - Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PVC com o plastificante GLIALAC.....	96
Figura 60 - Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PVC com os plastificantes DOP + GLIALAC .....	97
Figura 61 – Variação da perda de massa com o tempo de exposição dos filmes de PHBV com diferentes porcentagens do plastificante GLIAL; à temperatura de $145 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ .....	98
Figura 62 - Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PHBV com o plastificante GLIAL .....	98

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais aplicações e propriedades gerais do PVC no mercado .....	15
Tabela 2 – Propriedades e aplicações de alguns plastificantes comerciais .....	23
Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do DOP .....	25
Tabela 4 – Condições experimentais das reações de acilação para a escolha do agente acilante .....	30
Tabela 5 - Planejamento fatorial $2^3$ desenvolvido para identificar as melhores condições na obtenção dos derivados acilados da glicerina .....	31
Tabela 6 – Quantidade de água, rendimento das reações e viscosidade cinemática dos produtos obtidos através do planejamento fatorial $2^3$ .....	47
Tabela 7 – Efeitos calculados em pontos percentuais para o rendimento das reações de acilação descritas na Tabela 5 .....	48
Tabela 8 – Precisoões intra-dia e inter-dias obtidas no estudo de validação do método colorimétrico para a determinação do índice de hidroxila em polímeros .....	50
Tabela 9 – Índices de hidroxilas e de carboxilas obtidos para os produtos sintetizados das reações do planejamento fatorial $2^3$ .....	50
Tabela 10 – Efeitos calculados em pontos percentuais para os experimentos das reações de acilação descritas na Tabela 5 .....	51
Tabela 11 – Valores de temperatura onset e máxima de perda de massa do GLIAL e do ftalato de dioctila (DOP) determinadas através das curvas de TG e DTG .....	58
Tabela 12 – Quantificação do total de glicerina e de ácido láctico reagidos nas reações de acilação .....	62
Tabela 13 – Efeitos calculados em pontos percentuais para os experimentos das reações de acilação descritas na Tabela 5 .....	63
Tabela 14 – Índices de carboxila e hidroxila obtidos para o produto GLIALAC .....	67
Tabela 15 – Características observadas para os filmes de PVC e PHBV plastificados ou não com diferentes teores dos plastificantes em estudo .....	74
Tabela 16 – Valores de temperatura de transição vítrea, $T_g$ , para o PVC puro e para as formulações com diferentes teores de plastificante .....	77
Tabela 17 – Valores de temperatura de transição vítrea, $T_g$ , para o PHBV puro e para as formulações com diferentes teores do plastificante GLIAL .....	78
Tabela 18 - Valores das médias de deformação máxima (%) dos filmes de PVC com os plastificantes DOP, GLIAL e GLIALAC em diferentes porcentagens .....	81
Tabela 19 - Valores de módulo de Young (MPa) dos filmes de PVC com diferentes teores dos plastificantes em estudo .....	83
Tabela 20 - Valores do limite de resistência à tração (MPa) dos filmes de PVC com diferentes teores dos plastificantes em estudo .....	84
Tabela 21 - Valores de módulo de Young (MPa) e limite de resistência a tração (MPa) dos filmes de PHBV plastificados ou não com GLIAL nas porcentagens de 0, 30, 50 e 70% deste plastificante .....	86
Tabela 22 – Espessura dos filmes de PVC puro e com diferentes teores dos plastificantes DOP, GLIAL e GLIALAC .....	93

Tabela 23 – Resultados de estabilidade ao calor ( $177^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) das composições de PVC plastificado em atmosfera oxidante.....	93
Tabela 24 – Resultados de estabilidade ao calor ( $145 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) das composições de PHBV plastificado com GLIAL em atmosfera oxidante .....	97
Tabela 25 – Resistência química aos solventes para as composições com PVC...	100
Tabela 26 – Resistência química aos solventes para as composições com PHBV.. .....	101



## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATBC	Citrato de acetil-tribulila
DBP	Ftalato de dibutila
DEHP	Ftalato de di-(2-etil-hexila)
DEHA	Adipato de di-(2-etil-hexila)
DIDP	Ftalato de di-isodecila
DINP	Ftalato de di-isononila
DITDP	Ftalato de di-isotridecila
DOA	Adipato de dioctila
DOP	Ftalato de dioctila
EPA	Environmental Protection Agency
EVA	Acetato de etilvinila
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GLIAL	Derivado acilado à base de glicerina e ácido láctico
GLIALAC	Derivado acilado à base de glicerina, ácido láctico e anidrido acético
GRAS	Generally Regarded as Safe
HPMC	Hidroxipropilmetilcelulose
HV	Hidroxivalerato
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MVC	Monômero de cloreto de vinila
NBR	Elastômero de acrilonitrila butadieno
NTP	National Toxicology Program
OGR	Óleos e gorduras residuais
PC	Componente Principal
PEG	Poli (etilenoglicol)
PEG 400	Poli (etilenoglicol) 400
PHAs	Poli(hidroxialcanoatos)
PHB	Poli (3-hidroxibutirato)

PHBV	Poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PLGA	Poli(ácido láctico-co-ácido glicólico)
PU	Poliuretano
PVA	Poli (acetato de vinila)
PVC	Poli (cloreto de vinila)
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância magnética nuclear de carbono-13
SCTEE	Comitê Científico de Toxicologia, Ecologia e Ambiente
SEC	Cromatografia de exclusão por tamanho
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina
TOTM	Trimelitato de trioctila
δ	Parâmetro de solubilidade
ε'	Constante dielétrica

## RESUMO

Este trabalho teve por finalidade a utilização da glicerina, um co-produto do processo de produção do biodiesel, para a preparação de plastificantes substitutos dos convencionais, à base de ftalatos. Os derivados acilados à base de glicerina e ácido láctico (GLIAL) foram produzidos por reação de esterificação utilizando tempo, temperatura e proporções molares entre glicerina-ácido láctico variáveis, mediante emprego do catalisador octanoato de estanho em concentração constante e igual a 5% (m/m) em relação à quantidade de glicerina utilizada na acilação. A identificação das melhores condições de reação foi realizada através de um planejamento fatorial  $2^3$ , composto por três variáveis avaliadas em dois níveis. As respostas analisadas (índice de hidroxila, índice de carboxila e consumo de glicerina e de ácido láctico) permitiram selecionar o produto da melhor reação. O outro derivado acilado, à base de glicerina, ácido láctico e anidrido acético (GLIALAC), foi produzido mediante a reação do produto GLIAL, previamente sintetizado, com anidrido acético, nas condições experimentais observadas para o produto da melhor reação do planejamento fatorial. Os produtos foram caracterizados através de métodos físicos de análises. Esses produtos foram incorporados ao PVC e ao PHBV, em conjunto com DOP (ftalato de dioctila) ou não, fornecendo composições que foram submetidas à avaliação de desempenho. Através da análise por DSC, foi verificada uma redução na temperatura de transição vítrea dos filmes de PVC e PHBV plastificados, quando comparados aos seus polímeros puros. Este efeito foi atribuído ao afastamento das cadeias dos polímeros promovido pela introdução do plastificante, sugerindo o efeito da plastificação. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos para o PVC mostraram uma maior plastificação quando se utilizou DOP, caracterizada por uma diminuição significativa no módulo de elasticidade e um aumento na deformação dos filmes. Entretanto, as formulações com GLIALAC também promoveram, embora com menor efeito, um aumento no comportamento elástico dos filmes. As composições com este plastificante apresentaram melhores propriedades mecânicas quando comparadas aos resultados obtidos para as formulações com GLIAL, que apresentaram efeito de antiplastificação para baixas concentrações. Em relação às formulações com o uso de GLIALAC + DOP, não foram verificadas diferenças significativas nas propriedades mecânicas dos filmes. Para as composições de GLIAL com PHBV, houve uma diminuição do módulo de Young e na resistência à tração com o aumento da concentração do plastificante empregado. As micrografias de fratura dos filmes revelaram a natureza do processo de plastificação. Os resultados do ensaio de estabilidade ao calor permitiram propor que os filmes de PVC plastificados com GLIAL e GLIALAC mostraram-se menos sensíveis à ação do calor do que aqueles com o plastificante convencional. O GLIALAC aumentou a estabilidade térmica do PVC, e, quando em uso com o DOP, reduziu a pressão de vapor deste, fazendo com que sua perda ocorresse em níveis mais baixos do que quando utilizado isoladamente. Para os filmes de PHBV com o plastificante GLIAL, foi verificada uma perda por volatilidade do plastificante. Nos ensaios de extração para os filmes de PVC, o plastificante DOP se mostrou menos resistente ao efeito dos solventes empregados do que os plastificantes GLIAL e GLIALAC. Para a matriz de PHBV, foi observada boa permanência do plastificante no polímero.

**Palavras-chave:** glicerina, ácido láctico, anidrido acético, plastificante, PVC, PHBV

## ABSTRACT

In this work, a new class of plasticizer was developed as a suitable alternative to replace conventional plasticizers based on phthalates. Initially, these new plasticizers were derived from glycerin by acylation with lactic acid (GLIAL) using tin octanoate as the reaction catalyst. The optimal reaction conditions were derived from a  $2^3$  factorial design based on three variables (time, temperature and glycerin-lactic acid molar ratio) in two levels with three replicates at the center point, with the catalyst concentration always at 5 wt% in relation to the amount of glycerin used for acylation. Several process parameters were used as reaction responses such as the aliphatic hydroxyl content of the acylated material, as well as its acid number and both glycerin and lactic acid consumption for its synthesis. Another acylated glycerin derivative was obtained by treating GLIAL with acetic anhydride (GLIALAC). In this case, GLIALAC was only synthesized from the best GLIAL product derived from the above mentioned factorial design. Both plasticizers were characterized by several analytical methods and subsequently incorporated into poly(vinyl chloride) (PVC) and poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHBV), together with di-octyl phthalate (DOP) or not, to evaluate their effect on the performance and mechanical properties of the resulting material. The glass transition temperature of both PVC and PHBV films was shown to decrease upon plasticization with GLIAL and GLIALAC. This effect was attributed to the separation of the polymer chains as a result of plasticization. Plasticization with DOP improved the mechanical properties of PVC films by decreasing their modulus and increasing the film deformation. Although not to the same level, GLIALAC formulations also displayed favorable mechanical properties, leading to PVC films with increased elastic performance and decreased Young's modulus, with both effects being more pronounced when higher GLIALAC concentrations were used. Also, GLIALAC had a better PVC plasticization performance than GLIAL, which displayed an anti-plasticization effect when used in low concentrations. With regard to situations in which GLIALAC was used with DOP, there were no significant differences in the mechanical properties of DOP-plasticized PVC films. On the other hand, increased GLIAL concentrations decreased both the Young's modulus and the tension strength of PHBV films. The plasticizing effect of both GLIAL and GLIALAC were both evidenced by microscopic analysis of tensile test specimens. Upon plasticization with GLIAL or GLIALAC, PVC films were shown to be less heat sensitive than PVC films plasticized with DOP. In addition, GLIALAC also improved the thermal stability of plasticized PVC films and, when used with DOP, caused a considerable reduction in the vapor pressure of DOP, therefore decreasing the heat loss of the latter as compared to the situation in which DOP was used alone. For PHBV films plasticized with GLIAL, it was verified a plasticizer volatility loss. On the other hand, DOP was more amenable to extraction from the PVC matrix than both acylated glycerin derivatives. The permanence of both GLIAL and GLIALAC on PHBV films was also very good.

**Key-words:** glycerin, lactic acid, acetic anhydride, plasticizer, PVC, PHBV

## 1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com o aquecimento global neste início do século XXI tem incentivado intensas discussões sobre novas fontes de energia. A sociedade moderna é, ainda, muito dependente do petróleo, mas, em todo o mundo, já se discute a viabilidade dos combustíveis renováveis, que causariam um impacto muito menor no aquecimento do planeta, pois, no balanço total, estes diminuiriam as emissões de CO<sub>2</sub>, um dos principais vilões do efeito estufa.

Dentre os combustíveis renováveis mais promissores, destaca-se o biodiesel. Este produto é, em geral, obtido através da transesterificação de óleos vegetais com metanol ou etanol em meio alcalino, na qual se utilizam bases de Brønsted-Lowry como catalisadores. Neste processo, além da produção da mistura de monoésteres metílicos ou etílicos (biodiesel), também se produz a glicerina como co-produto.

Para cada 90m<sup>3</sup> de biodiesel produzido pela reação de transesterificação de óleos vegetais, são gerados, aproximadamente, 10m<sup>3</sup> de glicerina. No Brasil, as previsões para 2013, com a introdução do B5, são de um excedente de 150 mil toneladas/ano de glicerina. Por outro lado, o aumento da produção de biodiesel só poderá ser viabilizado economicamente se forem encontradas novas aplicações e mercado para a glicerina produzida, buscando uma maior agregação de valor à cadeia produtiva. Assim, um destes usos alternativos consiste na sua utilização, seja na forma pura ou na forma de derivados, como aditivos para várias classes de polímeros.

O poli(cloreto de vinila), PVC, vem conquistando, a cada ano, um espaço cada vez maior no setor industrial, sendo considerado o quarto termoplástico mais consumido em todo o mundo, com utilidade nos mais diversos segmentos do mercado, sendo a sua capacidade mundial de produção estimada em cerca de 31 milhões de toneladas/ano. O PVC apresenta várias características positivas, mas possui o inconveniente de ser muito rígido quando puro, impossibilitando a sua utilização em uma série de setores do mercado. No entanto, o PVC pode se tornar mais flexível pela adição de plastificantes, tornando o seu campo de aplicação mais amplo.

Por outro lado, outros polímeros também vêm despertando grande interesse industrial. Entre eles destacam-se os poliésteres termoplásticos poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), que podem ser utilizados como substitutos biodegradáveis dos plásticos convencionais em diversas aplicações. Estes polímeros, após o seu processamento, apresentam uma alta cristalinidade, tornando-os pouco flexíveis e quebradiços, o que também restringe as suas aplicações. Assim, melhorias nas condições de processamento destes polímeros pela incorporação de plastificantes poderiam aumentar as suas perspectivas de uso comercial.

De um modo geral, plastificante é uma substância que, adicionada a um material polimérico, modifica importantes propriedades do mesmo (flexibilidade, processabilidade, maciez, fluidez, dentre outras), permitindo a adequação dos polímeros aos mais variados processos de moldagem, incluindo injeção, extrusão, ou calandragem. Os ftalatos são os plastificantes mais importantes e mais utilizados, principalmente na indústria do PVC, sendo que, dentre eles, destaca-se o ftalato de di-(2-etil-hexila) (vulgarmente conhecido como ftalato de dioctila – DOP). Apesar da grande compatibilidade destes ésteres com a matriz de PVC, vários estudos têm mostrado que os ftalatos apresentam certo grau de toxidez, o que torna seu uso perigoso e restrito, principalmente quando há contacto com alimentos e uma possível migração do mesmo a partir das embalagens.

Um estudo recente, utilizando cobaias submetidas ao contacto direto com DOP, revelou uma grande concentração de tumores nos animais, sendo estes atribuídos ao contacto do animal com o plastificante (SHEA, 2008). Nos seres humanos, experimentos laboratoriais comprovaram alteração hormonal e um iminente risco à saúde: o desenvolvimento anormal de fetos masculinos (US FDA, 2001). Diante destes dados, é justificável a substituição do DOP por materiais alternativos não tóxicos que possuam igual ou superior efeito plastificante.

Diante desta realidade e associando os dois temas mencionados, a utilização de glicerina e derivados em composições com o material polimérico pode ajudar a solucionar dois problemas: o primeiro associado ao destino da glicerina, co-produto da síntese do biodiesel e, o segundo, associado à substituição do DOP nos materiais plásticos.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Desenvolver novos plastificantes, substitutos aos convencionais à base de ftalatos, a partir da utilização de derivados acilados da glicerina.

### 2.2 Objetivos específicos

- Avaliar o uso de diferentes agentes acilantes: ácido benzóico ( $C_6H_5CO_2H$ ), ácido butírico ( $C_4H_8O_2$ ), ácido láctico ( $C_3H_6O_3$ ) e ácido salicílico ( $C_7H_6O_3$ ) para a obtenção de derivados acilados da glicerina;
- Sintetizar plastificantes a partir da reação de acilação entre a glicerina e o melhor agente acilante, identificado no item anterior, e caracterizar os produtos por técnicas convencionais de análise;
- Obter os filmes de polímero com o plastificante sintetizado e estabelecer o limite de compatibilidade entre a matriz polimérica (PVC ou PHBV) e o plastificante empregado;
- Caracterizar as composições por meio de análises mecânica, térmica e morfológica;
- Realizar os ensaios de permanência e/ou de extração;
- Comparar os resultados com aqueles obtidos para composições utilizando o plastificante convencional (DOP).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Glicerina

A glicerina é um líquido claro, viscoso e incolor, de paladar adocicado e higroscópico à temperatura ambiente. Ocorre naturalmente em formas combinadas como acilglicerídeos em todos os óleos graxos de origem animal e vegetal. Pode ser recuperada como um co-produto quando estes óleos são saponificados no processo de manufatura de sabões ou quando óleos e/ou gorduras são transesterificados com metanol (ou outro álcool) para a produção de biodiesel. É raramente encontrada no estado livre em óleos e gorduras e está presente em todas as células animais e vegetais na forma de lipídios, como a lecitina e as cefalinas (KNOTHE *et al.*, 2006).

Foi descoberta em 1779 pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele, que aqueceu uma mistura de óxido de chumbo (PbO) e azeite de oliva e a extraiu com água. Em 1858, Pasteur também observou sua formação como um subproduto da fermentação alcoólica, em concentrações de 2,5-3,6% do conteúdo de etanol, podendo chegar a ser o segundo maior produto formado durante o processo (BEHR *et al.*, 2008; ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2006).

Desde 1959, o glicerol é reconhecido como uma substância atóxica, permitido como aditivo em alimentos e também como substância “GRAS” (Generally Regarded as Safe) pela agência Food and Drug Administration (FDA) dos Estados Unidos. No Brasil, seu uso em produtos alimentícios é assegurado pela Resolução da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) de nº 386, de 5 de agosto de 1999 (ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2006).

O termo glicerol aplica-se somente ao composto puro 1,2,3-propanotriol, enquanto que o termo glicerina aplica-se aos produtos comerciais purificados que normalmente contêm quantidades maiores ou iguais a 95% de glicerol. Vários tipos de glicerina estão disponíveis comercialmente. Eles diferem um pouco em seu conteúdo de glicerol e em outras características como cor, odor e teor de impurezas (KNOTHE *et al.*, 2006).



Há centenas de usos para a glicerina em uma ampla variedade de produtos, como cosméticos, alimentos, fármacos, pasta de dentes, espumas de uretano e resinas sintéticas (KNOTHE *et al.*, 2006). No caso da glicerina bruta, particularmente a resultante da transesterificação de óleos e gorduras residuais (OGR) para a produção de biodiesel, são necessários processos complexos e onerosos para que essa matéria-prima alcance o grau de pureza exigido pelo mercado, considerando, ainda, que a tecnologia exigida para a sua purificação tem custo elevado (ROBRA, ALMEIDA NETO e CRUZ, 2006).

Na indústria de alimentos, o glicerol é utilizado como aditivo em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, emulsificantes e umectantes. Na farmacêutica, o glicerol é um dos ingredientes mais utilizados para a composição de cápsulas, supositórios, anestésicos, xaropes e emolientes para cremes e pomadas, antibióticos e anti-sépticos. Na indústria de cosméticos, por ser atóxico, não-irritante, sem cheiro e sabor, o glicerol tem sido aplicado como emoliente e umectante em pastas de dente, cremes para a pele, loções pós-barba, desodorantes, batons e maquiagens. Apresenta, também, um importante papel no processamento do tabaco, pois ajuda a manter a umidade prevenindo o ressecamento do produto, além de ser empregado na composição dos filtros de cigarros e como veículo de aromas (ARRUDA, RODRIGUES e FELIPE, 2006; KNOTHE *et al.*, 2006). A Figura 1 mostra a distribuição do consumo da glicerina nos diferentes setores industriais brasileiros.

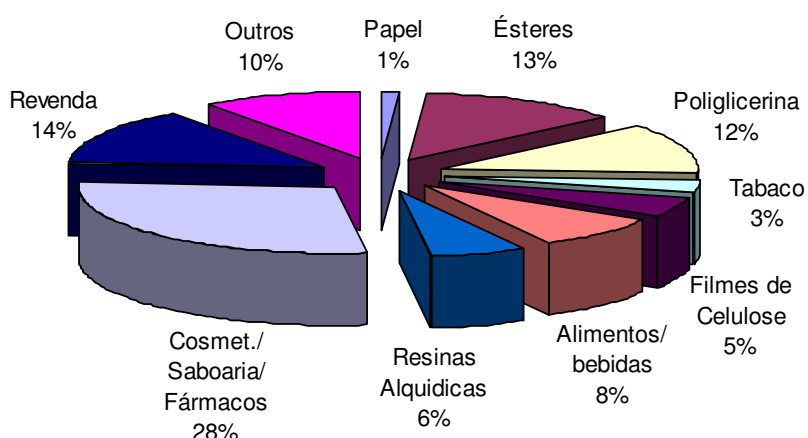


Figura 1 – Distribuição do consumo da glicerina pelos diferentes setores industriais no Brasil. Fonte: adaptado de MOTA, 2006

A utilização da glicerina para a síntese de substâncias químicas de maior valor agregado é um tema de grande interesse industrial na atualidade. Por exemplo, a glicerina pode sofrer desidratação e esta pode levar a rotas tecnológicas importantes para a síntese de produtos petroquímicos. A desidratação da hidroxila central da glicerina leva ao 3-hidroxi-propanal, que também pode sofrer desidratação para formar a acroleína. A oxidação deste produto leva ao ácido acrílico, que é um importante insumo na produção de alguns polímeros (Figura 2). O ácido acrílico também pode levar à acrilonitrila, que é muito utilizada como matéria-prima para a produção de fibra sintética, painéis e interiores de automóveis (MOTA, 2006).

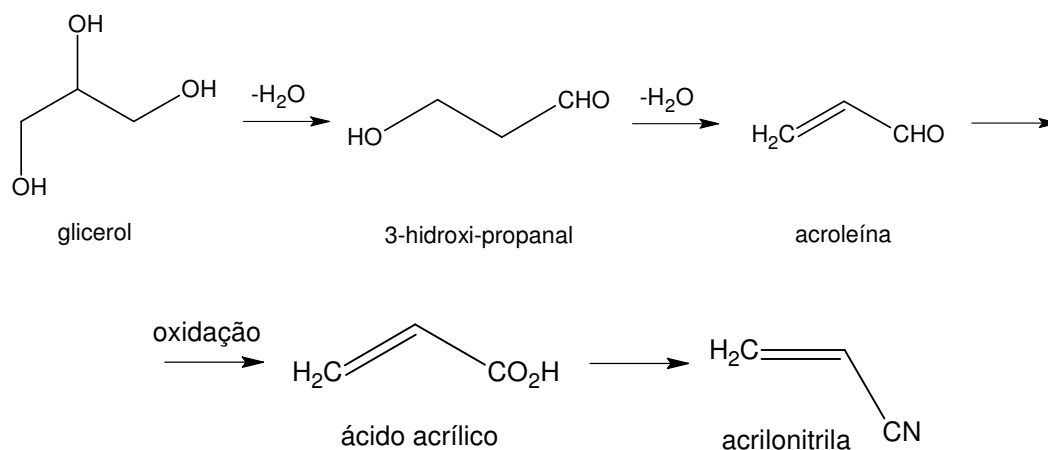


Figura 2 – Produção de ácido acrílico e acrilonitrila a partir da glicerina. Fonte: MOTA, 2006

A desidratação da hidroxila terminal da glicerina leva à alfa-hidroxi-acetona, que, uma vez hidrogenada, forma o propilenoglicol (Figura 3). Este produto é bastante utilizado como aditivo anti-congelante e de arrefecimento em sistemas de refrigeração, além de ter papel importante na produção de poliésteres (MOTA, 2006).

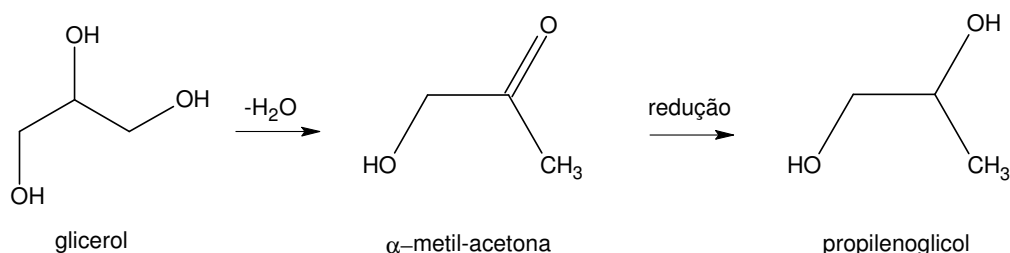


Figura 3 – Produção de propilenoglicol a partir da glicerina. Fonte: MOTA, 2006

A acroleína obtida pela rota mostrada na Figura 2 pode ser hidrogenada a álcool alílico e daí ao cloreto de alila. Adição de ácido hipocloroso à dupla ligação para formar a haloidrina, seguida de tratamento com base, leva a uma possível rota de produção da epicloridrina (Figura 4), que é um importante produto industrial na produção de resinas epóxi (MOTA, 2006).

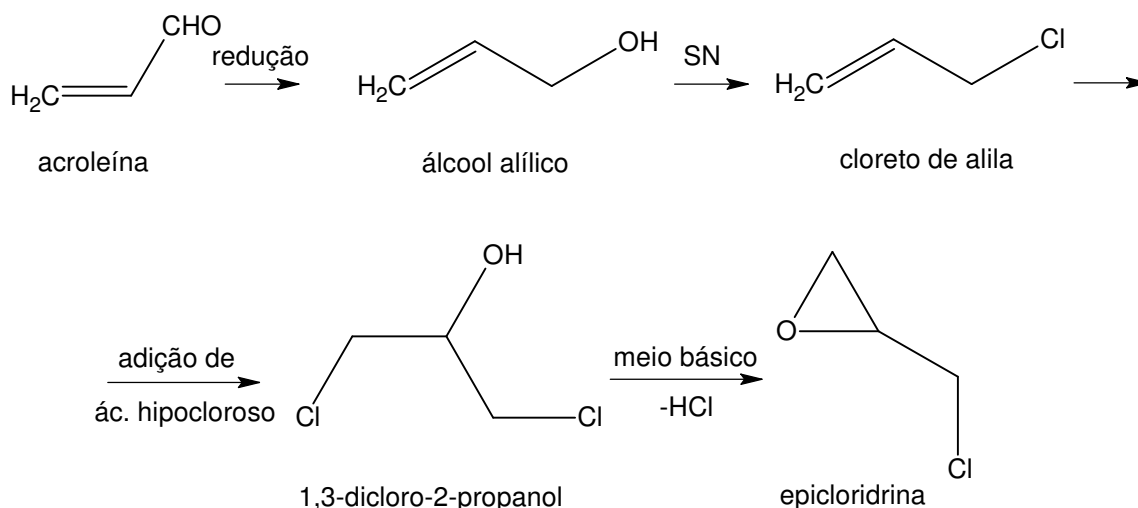


Figura 4 – Produção de epicloridrina a partir da glicerina. Fonte: MOTA, 2006

A literatura também menciona outros processos de conversão da glicerina em produtos úteis. Dentre eles, destaca-se a produção de carbonato de glicerina, que é usado como solvente para muitas aplicações (por exemplo, em vernizes, colas, cosméticos e produtos farmacêuticos) e como monômero na preparação de policarbonatos (BEHR *et al.*, 2008; ROICE *et al.*, 2003; WITTLICH, THEMANN e VORLOP, 2001; WILSON, VAN SCHIE e HOWES, 1998;).

A esterificação do glicerol com isobuteno fornece um éter que tem uso potencial como aditivo para óleo diesel, diminuindo a emissão de particulados (KARINEN e KRAUSE, 2006). A acetilação do glicerol também pode ser uma boa alternativa para o destino do glicerol produzido pela síntese do biodiesel. Ésteres mono, di e tri-acetilados têm grandes aplicações industriais. O derivado tri-acetilado é conhecido como triacetina e tem aplicações diversas, que vão desde o uso em cosméticos até o seu emprego como aditivos para combustíveis. Os ésteres mono e di-acetilados, conhecidos como mono e diacetina, têm aplicações em criogenia e como matéria-prima para a produção de poliésteres biodegradáveis (GONÇALVES *et al.*, 2008). Outros estudos relataram a

aplicabilidade de ésteres de poligliceróis como agentes antifúngico e antiestético ou como lubrificante em alimentos industriais (BEHR *et al.*, 2008).

A glicerina pode, ainda, ser utilizada na produção de formaldeído e ácido fórmico. O primeiro produto é extensamente utilizado na indústria química, na fabricação de resinas sintéticas usadas como revestimento de móveis e divisórias, bem como para a fixação de circuitos eletrônicos. O formaldeído tem também utilização nas indústrias de tintas, vernizes e de papel e celulose. O ácido fórmico tem uso principal como intermediário químico na produção de alguns fármacos e uso como conservante na indústria de alimentos (MOTA, 2006).

No Brasil, empresas como a Petrobras vêm desenvolvendo pesquisas para definir possíveis usos alternativos para a glicerina, sendo que uma das possibilidades em avaliação consiste na transformação dessa glicerina em combustível. Por exemplo, empresas como a Granol estão utilizando a glicerina para a geração de energia (BOUÇAS, 2007).

Outra aplicação consiste no uso como aditivo para várias classes de polímeros. Um exemplo foi o desenvolvimento, realizado por Fishman e colaboradores, de misturas de polímeros naturais (pectina e amido) plastificados com glicerol (FISHMAN *et al.*, 2000). Ésteres de glicerol com cadeia relativamente curta também vêm sendo amplamente usados para este mesmo fim. Fringant e colaboradores realizaram pesquisas nas quais utilizaram o triacetato de glicerol (triacetina) como plastificante em filmes de acetato de amido e acetato de celulose, obtendo materiais mais flexíveis (FRINGANT *et al.*, 1998). A literatura traz, também, o emprego da triacetina e do poli(etilenoglicol) 400 (PEG 400) como plastificante para filmes de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC), demonstrando a ação plastificante de ambos (JOHNSON *et al.*, 1991). Na área farmacêutica, o emprego desta substância foi verificado em micropartículas nanorrevestidas pelo polímero Eudragit S100<sup>®</sup>, que corresponde a um polímero acrílico. Neste trabalho, os pesquisadores buscaram o desenvolvimento de metodologias de preparação, o estudo dos fatores que influenciaram o processo de revestimento, o conhecimento das características físico-químicas das micropartículas nanorrevestidas e das suas vantagens biológicas. Nos resultados, foi verificado que a liberação *in vitro* do fármaco, a partir das micropartículas nanorrevestidas, variou de acordo com o tipo de material nanoestruturado, a natureza do fármaco e a presença de um plastificante (triacetina ou poligol 6000) (BECK, 2005). Outros estudos buscaram

relatar a toxicidade do produto ao ser humano. Estes estudos mostraram que a triacetina causa apenas uma irritação ocular, mas sem nenhum prejuízo clínico, concluindo que a mesma é segura para uso em formulações de cosméticos e produtos dermatológicos (FIUME, 2003).

Diante do contexto, pode-se verificar que, a cada dia, novos produtos e processos a partir do glicerol vêm sendo desenvolvidos, especialmente porque a oferta deste produto no mercado internacional tem crescido enormemente e, o seu preço, diminuído na mesma proporção. Aplicações que consistem na sua utilização como aditivo, do tipo plastificante, para várias classes de polímeros, seja na forma pura ou na forma de derivados, poderiam ajudar a solucionar o problema do excesso de glicerina. Neste contexto, a glicerina poderia se encaixar perfeitamente, considerando que a mesma já é citada na literatura como aditivo plastificante para alguns polímeros de ocorrência natural como o amido (WILHELM *et al.*, 2003; ÀNGLES e DUFRESNE, 2000, 2001).

Além do amido, pode-se dizer que todos os polímeros comerciais recebem algum tipo de aditivo, seja na síntese, durante o processamento ou em etapa anterior (etapa de mistura). Dentre eles, é necessário destacar o poli(cloreto de vinila) – PVC e o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) - PHBV, objetos de estudo do presente projeto.

### 3.2 Polihidroxialcanoatos – PHAs

Os PHAs são polímeros naturais sintetizados por uma grande variedade de microorganismos, tendo sua estrutura química composta basicamente por átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Esses polímeros termoplásticos são obtidos a partir de fontes renováveis, são biocompatíveis e têm sido reconhecidos como os substitutos em potencial dos termoplásticos derivados do petróleo. Os PHAs também têm recebido muita atenção devido à sua completa biodegradabilidade e biocompatibilidade (DAI, ZOU e CHEN, 2009; ALMEIDA, 2005; BUCCI, 2003).

Os membros desta família de termoplásticos têm a estrutura geral apresentada na Figura 5. Podem apresentar uma variação em suas propriedades materiais, desde plásticos rígidos e brilhantes até plásticos flexíveis com boas propriedades de impacto, passando por elastômeros reforçados, dependendo do

tamanho do grupo alquila (R) presente na estrutura e da massa molar do polímero (BUCCI, 2003).

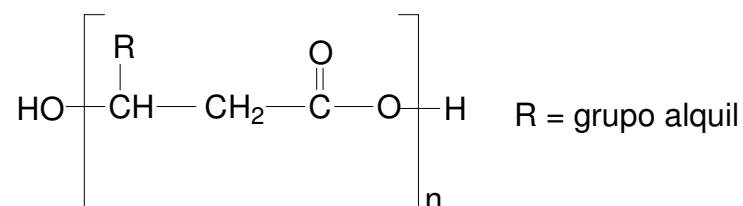


Figura 5 – Fórmula estrutural geral dos polihidroxialcanoatos – PHAs

A literatura menciona que pelo menos 100 monômeros diferentes já foram utilizados como constituintes de PHAs, que podem ser produzidos a partir do fornecimento de um substrato adequado para microorganismos. Essa possibilidade oferece a vantagem de se poder sintetizar polímeros com as mais variadas propriedades (BUCCI, 2003).

O poli(3-hidroxibutirato) (PHB) e o poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) são os polímeros mais estudados da família dos PHAs. As estruturas químicas desses materiais são muito similares aos polímeros sintéticos biodegradáveis mais usuais [poli(ácido lático) – PLA e poli(ácido lático-co-ácido glicólico) – PLGA], porém, são degradados, geralmente, em uma taxa mais lenta (AMASS, AMASS e TIGHE, 1998). O polímero com R = CH<sub>3</sub> é o PHB, que possui massa molar relativamente alta e é altamente cristalino, com uma temperatura de fusão aproximada de 180°C e uma temperatura de transição vítrea em torno de 5°C. A alta cristalinidade faz com que os seus filmes sejam bastante quebradiços. Sua rigidez e baixa resistência ao impacto tem dificultado bastante sua utilização (CHANDRA e RUSTIGI, 1998). Por outro lado, os copolímeros do PHB possuem melhores propriedades mecânicas. O PHBV, com R = -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, confere uma melhoria na ductibilidade e na resistência ao impacto, tornando o polímero mais interessante do ponto de vista de aplicação comercial (CHOI e PARK, 2004).

O PHBV foi fabricado pela primeira vez pela empresa Imperial Chemical Industrie (ICI) em 1983 e foi originalmente destinado para ser utilizado como um substituto biodegradável de poliolefinas em recipientes plásticos, filmes e garrafas. Seu uso inclui artefatos para a área médica, tais como implantes médicos, como suturas ou dispositivos de fármacos. Possui uma vasta área de

propriedades em função do conteúdo de hidroxivalerato (HV) (TAO *et al.*, 2009; HUANG, CHEN e CHEN, 2008; PENG *et al.*, 2003). No entanto, este polímero também apresenta algumas características desfavoráveis, tais como alto custo, relativa dificuldade de processamento e alto grau de cristalinidade, o que o torna pouco flexível e quebradiço, restringindo suas aplicações (CHEN e WU, 2005; WANGA *et al.*, 2005; CHOI e PARK, 2004). Essas propriedades explicam a necessidade de se adicionar outros componentes, como plastificantes, para melhorar o comportamento plástico desse material.

### 3.3 Poli (cloreto de vinila) – PVC

O poli(cloreto de vinila) (PVC), Figura 6, é o quarto termoplástico mais consumido em todo o mundo, sendo considerado o mais versátil dentre os plásticos. A grande versatilidade deste polímero deve-se às suas propriedades e também à sua adequação aos mais variados processos de transformação (RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

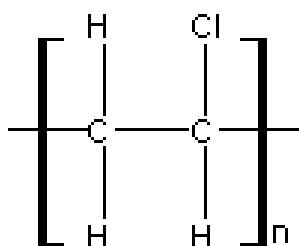


Figura 6 – Estrutura química do poli(cloreto de vinila)

As cadeias de PVC, formadas a partir de monômeros de cloreto de vinila (MCV), apresentam interações intermoleculares do tipo dipolo ao longo da cadeia que conferem uma considerável rigidez ao material polimérico. Aditivos como os plastificantes quebram ou reduzem essas interações dipolares permitindo uma maior mobilidade e flexibilidade do material. O PVC plastificado tem grande aplicação em produtos médicos, materiais de embalagem e brinquedos para crianças. A Figura 7 mostra, esquematicamente, como interagem as moléculas do PVC quando não plastificadas (VINHAS *et al.*, 2003; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

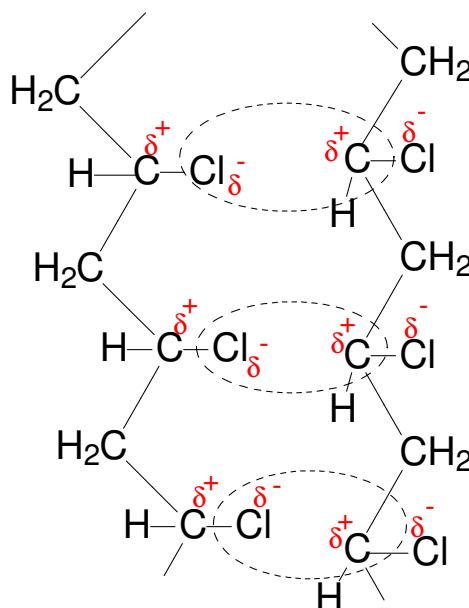


Figura 7 – Representação esquemática das forças de interação dipolares entre as cadeias do PVC. Fonte: adaptado de RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002

Segundo Rodolfo e colaboradores (2002), o PVC foi descoberto em 1872 e sua primeira produção industrial ocorreu nos anos 20, nos Estados Unidos, e em 1954, no Brasil.

O PVC é produzido pela polimerização do monômero cloreto de vinila, que é obtido pelas reações do etileno ou do acetileno. A polimerização via radicais livres do cloreto de vinila produz um polímero de coloração branca, com alta massa molar, rígido e quebradiço. A Figura 8 mostra, esquematicamente, a polimerização do cloreto de vinila (VINHAS, 2004; ZAIONCZ, 2004; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

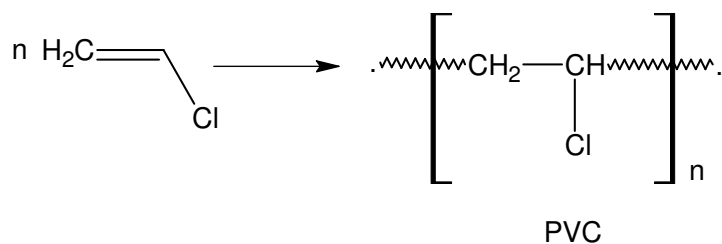


Figura 8 – Representação esquemática da formação do poli(cloreto de vinila) (PVC)

Os processos de polimerização do PVC geralmente ocorrem por polimerização do monômero em suspensão (80%) ou em emulsão (10%). No processo de polimerização em suspensão, o MVC é disperso na forma de gotas de diâmetro entre 30 a 150µm, em meio a uma fase aquosa contínua, por



agitação vigorosa e na presença de um colóide protetor, também chamado dispersante ou agente de suspensão. Um iniciador solúvel no monômero também é utilizado, de modo que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas em suspensão. Na polimerização em emulsão, o MVC liquefeito é disperso na forma de gotas extremamente pequenas, com diâmetro normalmente entre 0,1 e 1µm, em meio a uma fase aquosa contínua, por meio de agitação vigorosa e na presença de um agente emulsificante. Um iniciador solúvel em água é utilizado, de modo que a reação de polimerização também ocorra, preferencialmente, no monômero emulsificado com a conseqüente formação de micelas (VINHAS, 2004; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

O PVC também pode ser obtido por outras técnicas, como a polimerização em massa e em solução. O processo de polimerização em massa não utiliza solventes, como no processo de polimerização em solução, ou água, como nos processos de polimerização em suspensão e emulsão. Portanto, a remoção do calor liberado durante o processo de polimerização, que é fortemente exotérmico, é mais complicada. Em contrapartida, do ponto de vista da pureza da resina obtida, esse é o processo ideal. No processo de polimerização em solução, o solvente normalmente empregado é o n-butano, em sistemas dotados de reatores individuais ou múltiplos (VINHAS, 2004; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

O PVC apresenta valores de T<sub>g</sub> (temperatura de transição vítrea) e T<sub>m</sub> (temperatura de fusão cristalina) de 80 a 87°C e 212°C, respectivamente. Apresenta cristalinidade nominal de 15%, sendo considerado um polímero semicristalino (MELO, 2007; CANEVAROLO JR., 2002).

A presença do átomo de cloro em sua estrutura molecular torna o PVC um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas, contribuindo para aplicações nas quais esta propriedade seja desejada (fios e cabos elétricos, eletrodos, forros/revestimentos residenciais, entre outros) (RODOLFO e MEI, 2007; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

O PVC é extremamente versátil e susceptível à incorporação de aditivos, podendo ter suas características alteradas dentro de um amplo espectro de propriedades, de acordo com a aplicação final, variando desde o rígido até o extremamente flexível. Suas aplicações estão voltadas, principalmente, para o segmento da construção civil, como tubos, conexões, fios e cabos, que somam aproximadamente 62% da demanda total do PVC, além do setor de embalagens,

no qual são empregados em filmes para o recobrimento de alimentos e em laminados flexíveis para o acondicionamento de sangue e plasma (RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002). A Tabela 1 ilustra as principais aplicações e propriedades gerais do PVC no mercado.

Dentre os principais aditivos que podem ser incorporados ao PVC, destacam-se: plastificantes, estabilizantes, antiestáticos, lubrificantes, pigmentos e modificadores de impacto. Destes, os plastificantes são os que representam a maior importância na indústria do PVC, sendo esta responsável pelo consumo de cerca de 80% de todos os plastificantes consumidos no mundo (88% na Europa e 85% na América do Norte). Estes produtos permitem a adequação do polímero aos mais variados processos de moldagem, bem como à obtenção de produtos finais com melhores propriedades mecânicas (RAHMAN e BRAZEL, 2004; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

### 3.4 Plastificantes

O primeiro registro da utilização de plastificantes data de 1856, quando os irmãos Hyatt usaram cânfora como plastificante para a nitrocelulose (SEYMOUR, 1983). Entretanto, a cânfora provou ser fugaz devido à volatilidade, deixando os artigos acabados rígidos e quebradiços após curtos períodos de estocagem. Em 1912, a descoberta do fosfato de trifenila como um substituto para a cânfora foi um ponto significativo que introduziu a era dos ésteres como plastificantes. O produto mais importante que resultou desta descoberta foi o fosfato de tricresila, que ainda hoje é utilizado. Durante algum tempo, o fosfato de tributila foi amplamente empregado em derivados de celulose, mas acabou sendo substituído por produtos menos voláteis. Em 1920, apareceram os ftalatos, tais como o de dimetila, o de dietila e o de di-2-metoxi-etila, até hoje empregados. O ftalato de di-(2-etil-hexila), DEHP, também conhecido como ftalato de dioctila (DOP), foi introduzido em 1930 e tornou-se rapidamente o plastificante mais amplamente utilizado no mercado (RAHMAN e BRAZEL, 2004; WADEY, 2004). No entanto, foi somente após o advento do PVC, em 1930, que a indústria de plastificantes recebeu um maior impulso, devido à possibilidade de substituição da borracha natural por PVC plastificado para fins de isolamento térmico e muitas outras aplicações.

Tabela 1 – Principais aplicações e propriedades gerais do PVC no mercado

Aplicações	Utilização	Vantagens	Processo de fabricação
Fios e cabos	Usados na fiação de residências.	Excelentes qualidades de isolamento elétrico, alta resistividade elétrica, flexibilidade, resistência ao fogo, a água, a agentes químicos, a óleos e hidrocarbonetos.	Extrusão.
Janelas	Em edifícios e construções.	São resistentes aos raios UV, às condições de tempo, de fácil manutenção e instalação e fortes isolantes térmicos e acústicos. Suas propriedades fundamentais são: estabilidade dimensional elevada, ótimas propriedades mecânicas (resistência ao impacto), resistência ao intemperismo e a umidade.	Extrusão.
Pisos	Utilizado para a confecção de parquetes, imitações de cerâmica, madeira e mármore.	Possibilita infinitas opções de designs, são de fácil colocação, ajudam a controlar a temperatura ambiente e a reduzir o ruído exterior, são atóxicos, resistentes à umidade e à proliferação de microorganismos.	Calandragem ou espalmagem.
Tubos	Usados para o suprimento de água potável e tubulações de esgoto.	As excelentes propriedades mecânicas e a alta impermeabilidade das tubulações de PVC fazem com que o produto seja adequado ao transporte de água potável. São avaliadas igualmente por sua resistência química, fácil instalação, boa durabilidade e grande adaptabilidade aos acessórios para aplicações sanitárias.	Extrusão ou co-extrusão, nas formas compactadas e expandidas.
Filmes	O PVC plastificado é usado na produção de filmes aderentes, que são produtos ideais para embalar alimentos como carnes, frutas, verduras, etc.	É muito utilizado devido à sua elevada transparência, boa conservação dos alimentos, grande resistência à ruptura e recuperação de elasticidade.	Extrusão-sopro.
Bolsas de sangue, tubos e luvas cirúrgicos	O PVC plastificado ou semi-rígido é usado na fabricação de bolsas de sangue, diálise, luvas e tubos cirúrgicos.	O PVC tem alto índice de pureza à saúde humana, atoxicidade, resistência química, além de propriedades mecânicas excelentes.	Calandragem, extrusão e moldagem por imersão.
Brinquedos	O PVC é bastante empregado na fabricação de brinquedos, como bolas, bonecas, infláveis em geral e demais brinquedos flexíveis. O PVC confere um toque agradável, semelhante à pele humana (no caso das bonecas).	Atoxicidade, flexibilidade, boas propriedades mecânicas, versatilidade de transformação em formas e cores diferentes.	Rotomoldagem ou calandragem.
Calçados	Sapatos e sandálias dos mais variados modelos.	Pode ser transformado em um filme transparente ou em outro que imite o couro com a mesma flexibilidade, tenacidade, acabamento e com maior leveza, sem perda da forma original. É também ideal para a fabricação de sapatos femininos contribuindo com diversos elementos para sua confecção (palmilhas, cabedais, forrinhos e boxes). O PVC plastificado também pode ser usado para fabricar soldados leves, flexíveis ou semi-rígidos, devido à sua característica de suportar todos os tipos de condições de tempo, à resistência à abrasão e às suas propriedades antiestáticas.	Injeção compacta ou espalmagem.

Fonte: SOLVAY INDUPA, 2009

Dentre os plastificantes estudados até então, o DOP foi o que forneceu os melhores resultados nas composições com o PVC. Assim, em 1933, a B. F. Goodrich patenteou a combinação destes dois compostos e a produção do DOP cresceu, tornando-se um dos mais eficientes plastificantes para o PVC até os dias de hoje (WADEY, 2004; ZAWADZKI, 1989).

Os plastificantes, para que possam ser utilizados em composição com um dado polímero, devem possuir boas características de desempenho, tais como: baixa volatilidade; estabilidade à luz e ao calor; manutenção das propriedades, mesmo a baixas temperaturas; baixa toxidez; resistência química à ação de solventes; resistência à exsudação e à migração para outros materiais. Destas, a característica de permanência na matriz é a mais importante, principalmente quando a mistura é empregada para o acondicionamento de alimentos, para a confecção de bolsas de sangue e para a fabricação de brinquedos, dentre outras. Nessas aplicações, uma possível toxidez do plastificante torna o seu uso crítico e limitado, tendo em vista que vários plastificantes de baixa massa molar são classificados como cancerígenos, perigosos e altamente tóxicos (FERRUTI *et al.*, 2003; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002; LAKSHMI e JAYAKRISHNAN, 2002).

Bouma e Schakel (2002) avaliaram a migração de plastificantes em brinquedos plásticos de PVC. Esses autores analisaram 62 brinquedos em meio simulado da saliva humana e, destes, 47 continham plastificante. Os plastificantes mais encontrados foram DOP e ftalato de di-isononila (DINP) em concentrações que variaram de 30 a 40% em massa. Um coçador de gengiva apresentou 45% em peso de DINP e 9,6% dos brinquedos continham excessiva concentração de DOP, sendo que a migração em meio salivar excedeu a concentração permitida pelo Comitê Científico de Toxicologia, Ecologia e Ambiente (SCTEE). Em função destes resultados, esses autores indicaram como substitutos para os ftalatos o citrato de acetil-tributila (ATBC) e o adipato de di-isononila.

Marcilla, Garcia e Garcia-Quesada (2008) estudaram o efeito da migração de plastificantes de PVC através do monitoramento da concentração dos plastificantes por espectroscopia no infravermelho. Esses autores relataram que os ftalatos apresentaram a menor migração, em contraste com os adipatos e citratos. Entretanto, quando a mesma família de plastificantes foi estudada, os plastificantes de maior massa molar migraram mais lentamente que os de menor

massa molar. Kondily, Demertzis e Kontominas (1990) avaliaram o efeito da migração dos plastificantes DOP e adipato de dioctila (DOA) em filmes de PVC de grau alimentício, usando azeite de oliva como simulador de gordura. Os experimentos foram realizados em temperaturas variadas, com e sem agitação. Os resultados mostraram uma quantidade significativamente maior de migração de plastificantes em óleo com agitação do que sem agitação e a quantidade de DOA migrada foi relativamente maior que a de DOP. Esses resultados foram relacionados com a solubilidade, compatibilidade e massa molar dos plastificantes.

Fouad, Sayed e Mahdy (1999) mostraram a influência do tempo e da temperatura em seus experimentos de migração dos plastificantes DOP e DINP em formulação com o PVC, com e sem a adição de estabilizantes térmicos tanto no polímero puro quanto nas embalagens formadas. A análise foi realizada utilizando metodologia gravimétrica. Formulações (sem plastificantes) adicionadas apenas de estabilizantes térmicos apresentaram 0,1% de perda de massa contra 0,26% da matriz sem estabilizantes após 5 h de tratamento a 100°C. O PVC plastificado apresentou maior perda de massa do que o não plastificado quando ensaiados na mesma temperatura. Com relação à variação de temperatura, foi observada maior perda de massa com o aumento da temperatura, sendo que todas as amostras seguiram a mesma tendência. O PVC adicionado de DOP apresentou maior perda de massa do que o adicionado de DINP.

Os plastificantes podem ser classificados quanto à estrutura química, forma de incorporação e compatibilidade. Quanto à estrutura química, os plastificantes podem ser divididos em dois grupos: monoméricos e poliméricos. No caso dos monoméricos, a utilização desse termo pode ser confusa, uma vez que nem todas as substâncias pertencentes a esse grupo são monômeros no sentido usual. Portanto, esse termo deve ser entendido como uma referência ao tamanho da molécula do plastificante, sendo utilizado para classificar substâncias com massa molar até  $500\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Por outro lado, os plastificantes poliméricos fazem referência às substâncias de alta massa molar. Esse termo também foge da definição utilizada em tecnologia de polímeros, pois nem todos os aditivos pertencentes a essa classe são polímeros no sentido estrito da palavra. Os plastificantes poliméricos mais utilizados são os poliésteres e alguns ésteres complexos e óleos epoxidados. São ainda, utilizados em algumas aplicações,

elastômeros de acrilonitrila-butadieno (NBR), copolímeros de EVA com alto teor de acetato de vinila (> 50%) e poliuretanos termoplásticos (TPU's), os quais oferecem flexibilidade ao PVC, aliada a outras características como elevada resistência química à abrasão e baixa volatilidade (RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

Quanto à forma de incorporação, os plastificantes podem ser internos ou externos. Na plastificação interna, os elementos plastificantes estão covalentemente ligados à cadeia polimérica. Seu efeito se reflete através de grupamentos volumosos que, por meio de impedimento estérico, diminuem as interações intermoleculares. Exemplos são a modificação química de cadeias poliméricas, a co-polymerização e a ramificação, ou seja, a formação de cadeias laterais que devem possuir, preferencialmente, o mesmo tamanho de um plastificante convencional. Tendo em vista que o polímero é modificado quimicamente, ou seja, os plastificantes encontram-se ligados à cadeia polimérica através de ligações primárias, o efeito plastificante é permanente (Figura 9) (ZAIŁNCZ, 2004; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

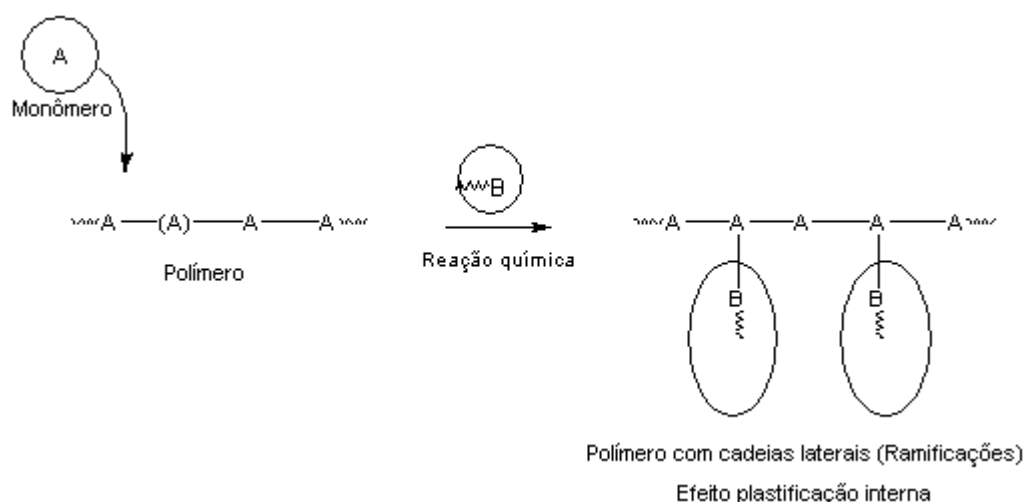


Figura 9 – Exemplo ilustrativo do efeito da plastificação interna

Na plastificação externa, têm-se a incorporação física do plastificante ao polímero, ou seja, não há ligação química entre os componentes envolvidos na mistura, apenas interações intermoleculares. Por isso, o plastificante pode ser perdido por evaporação, migração ou extração. A aplicação desta classe de aditivos depende da composição, da volatilidade e da estabilidade do plastificante,

e sua permanência na matriz depende de vários fatores, geralmente externos (Figura 10) (ZAIIONCZ, 2004; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002;).

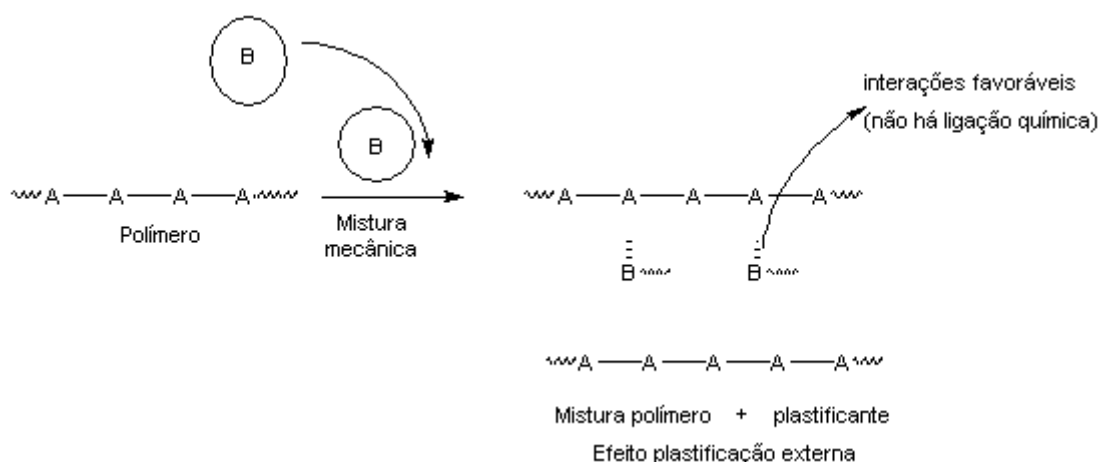


Figura 10 – Exemplo ilustrativo do efeito da plastificação externa

No que diz respeito à compatibilidade, os plastificantes adicionados aos polímeros atuam como solventes, provocando a separação entre as macromoléculas e, assim, a dissolução. O efeito final é a diminuição da energia necessária para possibilitar os movimentos moleculares, proporcionando, então, flexibilidade ao polímero (RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

No caso específico dos sistemas polímero/plastificante, a compatibilidade é definida como a habilidade que estes componentes apresentam em se misturar, resultando em uma composição homogênea e com propriedades úteis. Em termos gerais, a compatibilidade desse tipo de sistema pode ser descrita como um fenômeno de solubilidade soluto/solvente (neste caso, polímero/plastificante) (ZAWADZKI, 1989).

Quando se adiciona um plastificante líquido a um polímero, uma dispersão coloidal ou molecular pode ocorrer. Se existe afinidade entre ambos, ocorre dispersão molecular, isto é, o polímero incha no plastificante e, em seguida, como qualquer processo de solubilização de polímeros, forma-se uma “solução verdadeira”. Por outro lado, se não existe afinidade, não ocorre o inchamento, caracterizando a incompatibilidade entre ambos e a formação de uma dispersão. É comum a ocorrência de separação de fases, seja logo após a mistura ou durante o uso do artefato, sendo que o plastificante surge na superfície da peça na forma de gotas, caracterizando esse fenômeno como exsudação. Esta separação de fases pode ser devido à incompatibilidade (mais comum) ou à

mistura ineficiente que é, em geral, função da temperatura e ocorre quando quantidades excessivas de plastificante são adicionadas, normalmente acima do limite de solubilidade (ZAIONCZ, 2004; RABELLO, 2000).

A compatibilidade entre um plastificante e um polímero, como função da constituição química destes componentes, pode ser estimada por dois parâmetros: parâmetro de solubilidade ( $\delta$ ) e constante dielétrica ( $\epsilon'$ ). A inclusão da constante dielétrica como fator de controle da compatibilidade deve-se a um fator de ordem prática. Alguns plastificantes, com parâmetros de solubilidade e massas molares semelhantes, podem conferir propriedades diferentes quando adicionados a um mesmo polímero. A constante dielétrica revela a intensidade das interações dipolo-dipolo e das ligações de hidrogênio eventualmente existentes no sistema (RABELLO, 2000).

O termo miscibilidade vem sendo amplamente utilizado para definir compatibilidade, mas esses termos possuem significados diferentes. A miscibilidade diz respeito à homogeneidade do sistema, enquanto que a compatibilidade se refere ao comportamento do mesmo. Toda mistura miscível é compatível, mas nem toda mistura compatível é, necessariamente, miscível (ZAWADZKI, 1989). De acordo com a teoria termodinâmica, duas substâncias são miscíveis em um sistema ideal quando a variação da energia livre é negativa, conforme equação:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

sendo  $\Delta G$  a variação da energia livre da mistura,  $\Delta H$  a variação da entalpia da mistura,  $\Delta S$  a variação da entropia da mistura e  $T$  a temperatura. Em uma solução polimérica, devido à elevada massa molar do polímero, os desvios de uma massa molar ideal são significativos. Isto levou ao desenvolvimento do parâmetro de solubilidade de Hildebrand e o parâmetro de interação de Flory-Huggins. A teoria de Hildebrand foi designada para soluções em que moléculas de solvente e soluto são aproximadamente do mesmo tamanho. Isto resulta na entropia ideal e a solubilidade é controlada por  $\Delta H$ , sendo este mesmo parâmetro usado para misturas poliméricas as quais, em geral, mostram um elevado valor de  $\Delta H$ , fazendo com que  $\Delta G$  seja positivo, ou seja, em misturas imiscíveis. Devido à elevada massa molar e à estrutura química das macromoléculas envolvidas na



mistura, a miscibilidade é dificultada resultando em poucos pares de polímeros completamente miscíveis (WADEY, 2004).

A compatibilidade é o critério que permite classificar os plastificantes em primários ou secundários. Os plastificantes primários são altamente compatíveis com o polímero-base, gelificam rapidamente na temperatura de processamento e não exsudam durante o uso, enquanto que os secundários têm menor capacidade de gelificação e compatibilidade limitada, de modo que recomenda-se a sua combinação com plastificantes primários (RAHMAN e BRAZEL, 2004; RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002; RABELLO, 2000).

A variação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que é a transição do estado rígido para o estado borrachoso, em que as macromoléculas adquirem mobilidade segmentar, é um dos parâmetros utilizados para interpretar a compatibilidade de sistemas poliméricos binários. Na maioria das vezes, um sistema compatível apresenta uma única  $T_g$ , cuja localização dependerá da composição da mistura e tal valor situar-se-á entre as  $T_g$ s dos vários componentes. Por outro lado, sistemas incompatíveis mostram duas ou mais  $T_g$ s, correspondentes às  $T_g$ s de cada um dos componentes envolvidos (ZALONCZ, 2004).

Quando um plastificante é adicionado a um polímero, as moléculas do plastificante começam a penetrar na fase polimérica, modificando seu arranjo conformacional. Contudo, existem basicamente duas teorias que procuram explicar o mecanismo de plastificação de polímeros: a teoria da lubricidade e a teoria do gel. A teoria da lubricidade trata a resistência à deformação como sendo um resultado da fricção molecular. O plastificante atua como um lubrificante interno, facilitando o movimento das moléculas e tornando o processamento (fluxo) mais fácil (RABELLO, 2000).

A teoria do gel, desenvolvida para polímeros amorfos, considera a resistência à deformação como resultado de uma estrutura interna tridimensional ou gel, formado por muitos pontos de contatos que mantêm a estrutura fechada, possibilitando baixa deformação. Como um solvente, o plastificante penetra entre as cadeias quebrando seus pontos de contato e solvatando-os. De modo análogo, as moléculas dos plastificantes formam um equilíbrio dinâmico com o polímero, isto é, ocorre uma troca contínua de uma molécula de plastificante por outra (solvatação e desolvatação). Os grupos polares do plastificante interagem com os grupos polares do polímero, enquanto os grupos apolares atuam como espaçadores entre os

dipolos, resultando em liberdade molecular (flexibilidade) e mantendo a coesão global da estrutura. Em polímeros semicristalinos, a plastificação afeta primeiramente as regiões amorfas e de imperfeições cristalinas, de forma que, quanto maior o grau de cristalinidade, menor a aceitação de plastificantes (RABELLO, 2000).

A Figura 11 mostra como interagem as cadeias de PVC quando estas são plastificadas. Com a adição de plastificantes, estes irão atuar sobre as interações dipolo, atenuando-as e conseqüentemente reduzindo a rigidez do polímero. A atenuação das interações dipolo ocorre uma vez que as moléculas de plastificante, ao se posicionarem entre as cadeias de PVC, aumentam a distância entre as mesmas. A força de atração eletrostática é inversamente proporcional à distância entre as cargas elétricas. Portanto, o aumento da distância intermolecular atenua a força de atração entre as cadeias, flexibilizando o polímero (RODOLFO, NUNES e ORMANJI, 2002).

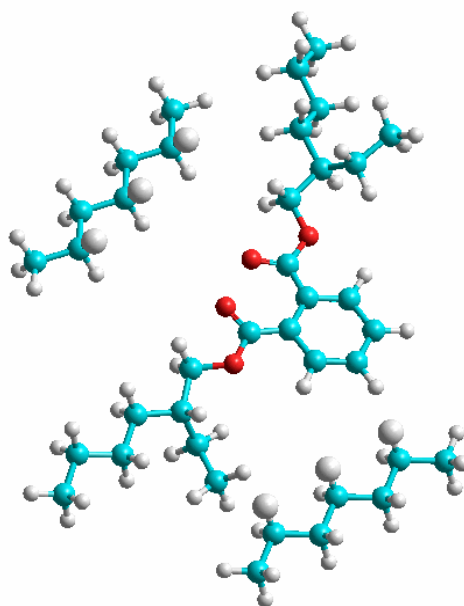


Figura 11 – Mecanismo de plastificação do PVC pelo ftalato de dioctila

Existem no mercado diversas classes e tipos de plastificantes, com características e propriedades particulares. Dentre os mais utilizados, podem ser citados os ftalatos, os fosfatados, os trimelitatos, os diésteres alifáticos, os benzoatos e os poliméricos, à base de poliésteres. A Tabela 2 resume as principais categorias dos plastificantes, citando exemplos de suas características principais e de algumas aplicações finais, enquanto que a Figura 12 mostra as estruturas de alguns plastificantes comerciais.

Tabela 2 – Propriedades e aplicações de alguns plastificantes comerciais

Tipo de Plastificante	Principais características	Exemplos comuns	Utilizações Finais
Ftalatos	Excelente compatibilidade, alta capacidade de gelificação, baixa volatilidade, resistência à água, baixo custo.  Tereftalatos tem alta resistência à migração.	DEHP, DIDP, DINP, DITDP, DBP.	Plásticos utilizados na área de saúde (sacos e tubos IV), pisos de cozinha, fios e cabos, brinquedos, mangueiras, cortinas para banheiro, embalagem de alimentos, peças de automóveis.
Fosfatos	Retardante de chama, resistente ao calor, excelente compatibilidade com os compostos vinílicos e menor temperatura de fusão do que o DEHP. Acelera a degradação térmica do PVC e não são adequados para baixas temperaturas e aplicações em contato com alimentos.	Fosfato de trifenila, fosfato de tris (2-etilexil), fosfato de tricresila, Kronitex®.	Plastificante retardante de chamas em mercadorias calandradas, extrudadas, produtos derivados de plastisol com nylon, sulfonamidas e outros compostos altamente polares, PVC, poliacrilatos, derivados de celulose, borrachas sintéticas.
Adipatos	Baixa viscosidade, maior gelificação e maior temperatura de fusão do que o DEHP. Causam menos fragilidade que os ftalatos e são relativamente voláteis e extraíveis.	Adipato de dibutila, adipato de di-(2-etil-hexila) ou DEHA, adipato de diisodecila.	Em combinações com ftalatos, melhora o abaixamento da temperatura de flexibilidade de peças de automóveis.
Óleos vegetais epoxidados	Estabilidade à luz e ao calor, boa resistência à extração. Óleos de soja epoxidados têm alta massa molar e estruturas volumosas que resistem à migração.	Óleo de soja, girassol ou linhaça epoxidados.	Principalmente como estabilizadores de calor.
Benzoatos	Altamente diluídos, baixa sensibilidade à umidade, excelente resistência à extração, excelente resistência ao UV, boas propriedades de gelificação, seguro a saúde e de alta viscosidade, o que limita sua aplicação.	Benzoplast®, Benzoflex®.	Adesivos de poli (acetato de vinila) (PVA), selantes de poliuretano (PU), revestimentos, formação de plastisol, auxiliares tecnológicos, tintas, <i>adesivos hot melt</i> .
Poliésteres/plastificantes poliméricos (massa molar entre 850-3500)	Volatilidade muito baixa, alta resistência à migração e extração, altamente viscoso e geralmente misturados com plastificantes de menores viscosidades.	Adipato de poli(1,3 butilenoglicol), poli(etileno glicol) (PEG), Admex®, Paraplex®.	Compatíveis com PVC e nitrato de celulose; utilizados em filmes, folhas, capas de chão e cabos de isolamento.
Trimelitados	Baixa volatilidade, boa resistência à água, alta temperatura de estabilidade, semelhantes aos ftalatos em compatibilidade e eficácia na plastificação, menor tendência à migração, extração por óleos, alto preço.	Trimelitato de trioctila (TOTM), trimelitato de octil dibenzil.	Tubos de PVC, sacos de armazenamento de sangue, tubulações de hemodiálise, catéteres.
Citratos	Bom poder de solvatação de PVC e acetato de celulose, alta eficiência e não tóxico. Citratos não-acetilados são relativamente voláteis e sensíveis à água em relação ao DEHP. Uso ideal para a área de saúde se não expostos a altos conteúdos de gorduras.	Citrato de acetiltri- <i>n</i> -hexil (Citroflex® A-6), citrato de <i>n</i> -butiriltri- <i>n</i> -hexil (Citroflex® B-6).	Celulose, PVC, PVA, e outros filmes poliméricos e tubos flexíveis utilizados na área médica e alimentícia.
Oligômeros (polímeros de baixa massa molar)	Oferece melhor resistência à extração e à migração, baixa volatilidade, resistência ao intemperismo e odor reduzido. Podem exsudar particularmente à altas temperaturas.	Resorcinol bis (difenil fosfato), poli(dimetacrilato butadieno).	Automóveis, aplicações marinhas e aeronáuticas.

Fonte: adaptado de RAHMAN e BRAZEL, 2004

Os ftalatos são os plastificantes mais comuns, sendo na maioria do tipo C<sub>16</sub>, ou seja, possuem em média 16 átomos de carbono em cada molécula. Deles, destaca-se o DOP, que é considerado o plastificante padrão da indústria de plásticos, principalmente para o PVC. Esse ftalato apresenta-se sob a forma de um óleo, incolor e inodoro, com 99,86% de pureza e densidade de 0,98 mg·mL<sup>-1</sup>. Suas propriedades físico-químicas são apresentadas na Tabela 3. Ftalatos como o DOP são reconhecidamente tóxicos e há estudos indicativos de que produzem efeitos maléficos à saúde humana. Quando usados em produtos médicos à base de PVC, foi demonstrado que resíduos do plastificante se acumularam no sangue, no pulmão e no fígado de seres humanos (FERRUTI *et al.*, 2003; LAKSHMI e JAYAKRISHNAN, 2002).

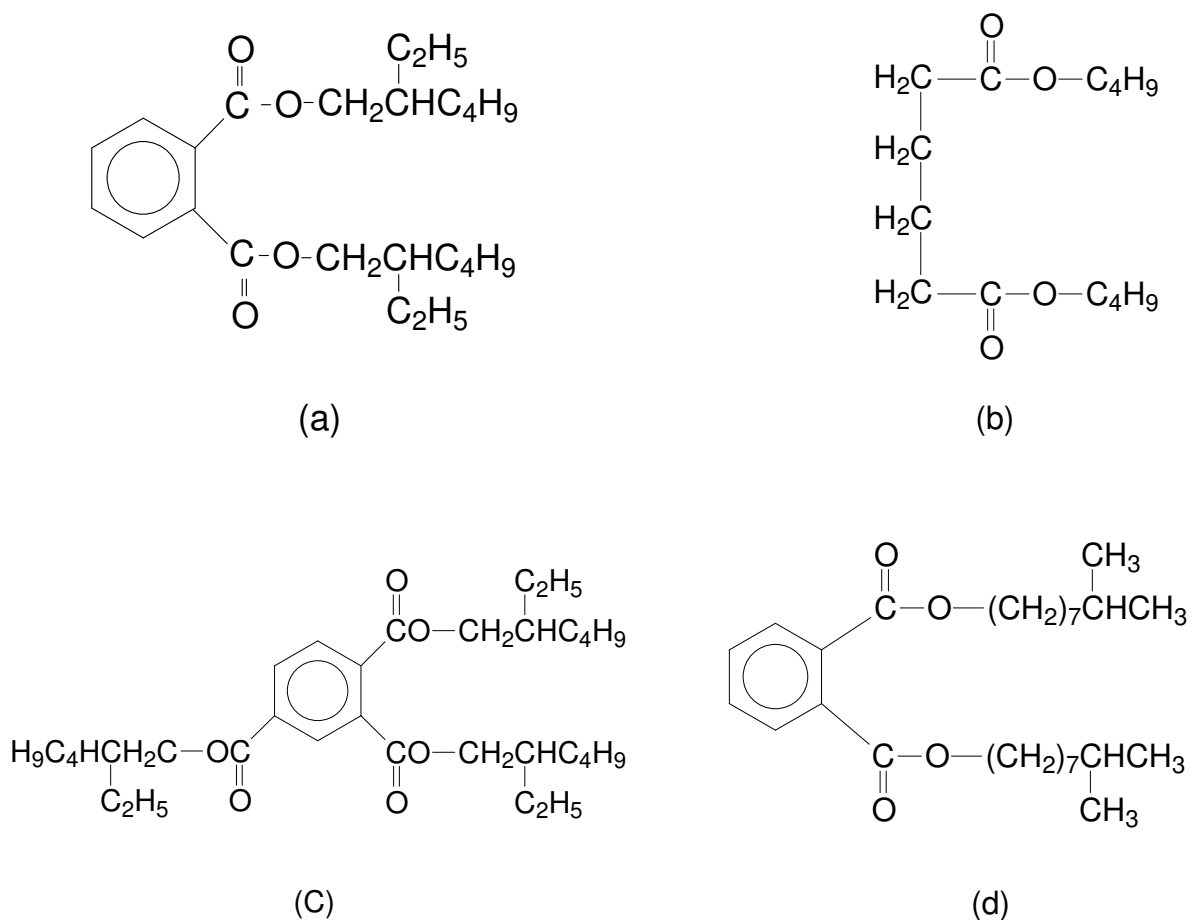


Figura 12 – Estrutura de alguns plastificantes convencionais: (a) ftalato de dioctila (DOP), (b) adipato de n-dibutila, (c) trimelitato de trioctila (TOTM), e (d) ftalato de diisodecila (DIDP). Fonte: adaptado de RAHMAN e BRAZEL, 2004

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do DOP

Fórmula Química	$C_{24}H_{38}O_4$
Massa Molar	$390,62 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Pressão de Vapor	$1,0 \times 10^{-7} \text{ mmHg at } 25^\circ\text{C}$
Ponto de Fusão	$-47^\circ\text{C}$
Ponto de Ebulição	$386^\circ\text{C}$
Solubilidade em água	Extremamente insolúvel – $3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Fonte: SANTANA, 2002

Em geral, a população é exposta ao DOP por meio da alimentação, água, ar ou por inalação. A maior fonte de exposição é a dietética, seguida por ar em recinto fechado. Como o DOP e outros ftalatos não se ligam quimicamente ao plástico (PVC), são facilmente liberados da matriz polimérica (sofrem lixiviação ou exsudação) durante o processamento, empacotamento e armazenamento, podendo, assim, contaminar as substâncias que entram em contato com ele. Alguns alimentos inspecionados mostraram uma quantidade de DOP aceitável, enquanto que alimentos gordurosos como o leite, pescado, carne e óleos apresentaram uma quantidade muito maior (SANTANA, 2002; NERIN, CACHO e GANCEDO, 1993). Alimentos de lojas de conveniência “fast-food” também podem conter DOP. Devido ao fato de se alimentarem mais desse tipo de comida, as crianças recebem muito mais ftalatos diariamente por quilograma de peso corporal do que os adultos (SHARMAN *et al.*, 1994).

A fabricação de produtos infantis com DOP tem diminuído nos últimos anos por imposição legal. Nos Estados Unidos e no Canadá, o DOP não é mais usado em brinquedos infantis que se leva à boca (bicos de mamadeira, mordedores, chupetas, chocalhos), mas ainda é encontrado em brinquedos maiores usados por crianças com idade acima de 5 anos (SANTANA, 2002). Em outros estudos, foram encontrados altos níveis séricos de diferentes ftalatos, incluindo o DOP, em meninas com o desenvolvimento prematuro de mamas quando comparado com grupos controles (SHEA, 2008).

Outro grande grupo de risco quanto à intoxicação com este plastificante são os pacientes de hemodiálise, os quais são expostos por longo tempo aos tubos de PVC, que apresentam em torno de 40% de DOP. Pesquisadores avaliaram a presença de DOP no plasma destes pacientes, encontrando  $95,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  desta substância contra  $10,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  nos pacientes controles (WAHL *et al.*, 2004, 1999). Outros estudos realizados em humanos evidenciaram a presença de

resíduos do composto na urina, uma alteração na taxa hormonal e um iminente risco à saúde, incluindo o desenvolvimento anormal de fetos masculinos (US FDA, 2001).

Estudos relataram o efeito toxicológico de DOP em camundongos com dois dias de vida, idade que se aproxima às 24 a 36 semanas de fetos humanos. Os pulmões foram analisados e apresentaram relevante diminuição na taxa superfície-volume do espaço aéreo paraquenal, juntamente com a diminuição do tamanho da estrutura. Estes resultados se assemelham com o diagnóstico dado às doenças pulmonares crônicas detectadas em crianças. Contudo, as vias metabólicas diferem de espécie para espécie, o que pode alterar os efeitos descritos em camundongos quando se trata da espécie humana. Porém, é concebível admitir que o pulmão humano seja sensível ao plastificante (MAGLIOZZI *et al.*, 2003).

Estudos realizados pelo NTP (National Toxicology Program, EUA) mostraram que o DOP, administrado na dieta de ratos e camundongos, aumentou a incidência de tumores no fígado dos animais. No entanto, ainda não há informações concretas sobre os efeitos carcinogênicos do DOP em humanos. Apesar disto, baseado na demonstração de que o DOP administrado oralmente produzia um aumento significativo na ocorrência de tumores de fígado em ratos e camundongos de ambos os sexos, a EPA (Environmental Protection Agency) classificou este ftalato no grupo B2, caracterizando-o como provavelmente carcinogênico para humanos (SANTANA, 2002). Diante deste impasse, a ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) determinou, na Resolução No. 105, 19/05/1999, o uso de no máximo 3% de DOP em filmes para embalagens de alimentos que possuem concentração de gordura acima de 5% (ANVISA, 1999). Esses fatores tornam clara a preocupação com a substituição de plastificantes convencionais como o DOP por produtos alternativos, de modo a minimizar os efeitos maléficos à saúde humana, permitindo assim uma adequada e segura aplicação do PVC no mercado.

### 3.5 Tipos de agentes acilantes empregados

O ácido acético é o agente acilante mais comumente empregado para a obtenção de ésteres de glicerina, como a mono, a di e a triacetina (GONÇALVES *et al.*, 2008; BLANCO *et al.*, 2004). No entanto, o emprego de outros ácidos

orgânicos de baixa massa molar pode se apresentar vantajoso, em função das propriedades terapêuticas, antimicrobianas ou organolépticas que apresentam, Dentre estes, podem ser citados os ácidos butírico, benzóico, salicílico e láctico.

Há relatos na literatura que descrevem a produção de ésteres de glicerina a partir da reação com o ácido butírico. Este composto é encontrado na manteiga, sendo um dos responsáveis pelo seu odor e sabor (NELSON e COX, 2006).

O ácido benzóico é um composto de ação antimicrobiana utilizado para a conservação de bebidas carbonatadas, xaropes, sucos e conservas. Os sais deste ácido também são utilizados como fármacos, agindo como antipirético, antirreumático e analgésico. É usualmente empregado na formulação de medicamentos antibióticos de uso tópico, uma vez que também possui ação fungicida (NELSON e COX, 2006).

O ácido salicílico é comumente utilizado na área farmacêutica por suas propriedades terapêuticas, também agindo como antipirético, antirreumático, analgésico e fungicida. Dadas as suas propriedades, este ácido é igualmente empregado na formulação de medicamentos antibióticos de uso tópico (NELSON e COX, 2006).

Por último, o ácido láctico foi um dos primeiros ácidos orgânicos descobertos pelo homem. Inicialmente identificado no leite coalhado por Carl Wilhelm Scheele (1870), é produzido nos músculos durante exercícios físicos vigorosos a partir do ácido pirúvico, gerando dores musculares ou câibras. É uma das menores moléculas opticamente ativas e consiste em um ácido orgânico encontrado em muitos produtos naturais. Apresenta dois estereoisômeros, o L(-) e o D(+), sendo que os polímeros obtidos a partir do ácido láctico variam muito em função da razão e da distribuição dos estereoisômeros (NELSON e COX, 2006; SODERGARD e STOLT, 2002). O ácido láctico pode ser produzido por síntese química ou fermentação. A síntese química baseia-se principalmente na hidrólise de lactonitrila, um derivado petroquímico que, por tratamento com ácidos fortes, gera uma mistura racêmica de D- e L-ácido láctico (JOHN *et al.*, 2009). O processo fermentativo é feito preferencialmente por bactérias lácticas capazes de converter hexoses em ácido láctico (SODERGARD e STOLT, 2002).

O ácido láctico tem sido usado como um conservante e acidulante no setor de alimentos e de bebidas há várias décadas. É usualmente reconhecido como seguro (GRAS) para utilização como aditivo alimentar por agências reguladoras

como a FDA nos EUA. É utilizado como acidulante, flavorizante, agente tamponante ou como inibidor de bactérias em uma ampla variedade de alimentos processados, como doces, pães, produtos lácteos, cerveja, maionese, muitas vezes em combinação com outros acidulantes. Também é utilizado como laxativo, na forma de lactato de cálcio ou lactato de magnésio (JOHN *et al.*, 2009).

Além das amplas aplicações de ácido láctico nos produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos, o potencial de sua utilidade como uma matéria-prima para a produção de materiais plásticos biodegradáveis e renováveis tornou-se muito valiosa (GAO *et al.*, 2009). Os interesses na produção de ácido láctico aumentaram devido à procura para a sua utilização como matéria-prima para plásticos biodegradáveis e renováveis, apresentando-se como uma alternativa ecológica para os materiais de origem petroquímica. Os polímeros e copolímeros de ácido láctico possuem enormes vantagens como a biodegradabilidade, boa plasticidade, alta resistência, possuindo grande potencial no mercado, sendo utilizado para a fabricação de produtos químicos oxigenados, tais como propilenoglicol, óxido de propileno, ácido acrílico e ésteres acrílicos, bem como outros produtos químicos intermediários, tais como lactatos (JOHN *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2009). Os polímeros derivados deste ácido, juntamente com seus copolímeros, são amplamente utilizados na produção de sistemas de liberação de fármacos (PAULA, 2009; ITO, FUJIMORI e MAKINO, 2007; KRANZ e BODMEIER, 2007; DAILEY e KISSEL, 2005).

Em suma, por serem simples, de baixo custo e amplamente utilizados nas indústrias de alimentos, cosméticos e farmacêutica, e por não apresentarem efeitos maléficos à saúde humana, esses compostos revelam-se como bons agentes acilantes na tentativa de produzir novos plastificantes quando associados quimicamente à glicerina.



## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

Dentre os reagentes utilizados para a condução dos procedimentos experimentais, figuram: acetona P.A (BIOTEC<sup>®</sup>); ácido benzóico, MM = 122,12 g·mol<sup>-1</sup> (VETEC<sup>®</sup>); ácido butírico, MM = 122,12 g·mol<sup>-1</sup> (MERCK<sup>®</sup>); ácido clorídrico 37% P.A. (SYNTH<sup>®</sup>); ácido láctico em solução a 90% (m/v), MM = 90,08 g·mol<sup>-1</sup> (MERCK<sup>®</sup>); ácido salicílico, MM = 138,12 g·mol<sup>-1</sup> (VETEC<sup>®</sup>); ácido sulfúrico P.A. (MERCK<sup>®</sup>); anidrido acético P.A. (VETEC<sup>®</sup>); ciclohexanona P.A. (BIOTEC<sup>®</sup>); cloreto férrico 98% (ELEKTOTECH<sup>®</sup>); clorofórmio P.A. (QUIMEX<sup>®</sup>); clorofórmio deuterado (D, 99,8%) (Cambridge Isotope Laboratories, Inc.); dicromato de potássio (REAGEN<sup>®</sup>); fenolftaleína P.A. (REAGEN<sup>®</sup>); ftalato de dioctila (DOP) (procedência desconhecida); glicerina P.A., MM = 92,10 g·mol<sup>-1</sup> (QEEL<sup>®</sup>); octanoato de estanho (Air Products Brasil Ltda, DABCO-T9); poli(cloreto de vinila) (PVC) (SOLVAY); poli(-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), Mw = 380.000 g·mol<sup>-1</sup>, contendo 8,70 mol% de hidroxivalerato (BIOCYCLE<sup>®</sup>); policaprolactona diol, Mn = 830 g·mol<sup>-1</sup> (CAPA 2085 SOLVAY<sup>®</sup>); reativo de Jones modificado, reação saturada de dicromato de potássio em ácido sulfúrico.

### 4.2 Equipamentos

Dentre os equipamentos utilizados para a condução dos procedimentos experimentais, figuram: cromatógrafo Shimadzu LC10AD, com detector por índice de refração modelo RIDIOA; cromatógrafo Waters modelo 1515, com detector de índice de refração modelo 2414; difratômetro de raio-X Shimadzu XRD-600; equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup>; espectrofotômetro Excalibur Series FTS 3500GX da Bio-Rad Laboratories; espectrômetro de ressonância magnética nuclear Bruker AVANCE<sup>®</sup> 200; espectrofotômetro Varian Cary 100; estufa microprocessada com circulação forçada de ar QUIMIS modelo W314M; máquina de ensaios universal Instron 5565; microscópio eletrônico de varredura PHILIPS modelo XL30; sistema de calorimetria exploratória diferencial TA Instruments modelo DSC Q1000 e viscosímetro cinemático INCOMAP.

### 4.3 Procedimento experimental

#### 4.3.1 Síntese dos derivados acilados da glicerina

##### 4.3.1.1 Escolha do agente acilante

A escolha do agente acilante foi realizada mediante reação de esterificação da glicerina com os ácidos: butírico, benzóico, salicílico e láctico, segundo técnica convencional descrita na literatura, mediante algumas modificações (GONÇALVES *et al.*, 2008; HYON, JAMSHIDI e IKADA 1997).

As condições experimentais empregadas para as reações encontram-se dispostas na Tabela 4. Tais reações foram realizadas mediante o emprego do catalisador cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ), sendo que a quarta reação também foi realizada mediante o emprego do catalisador octanoato de estanho ( $\text{SnOct}_2$ ).

Para a obtenção dos derivados, quantidades pré-calculadas de glicerina, do agente acilante e de catalisador foram adicionadas a um balão de três bocas com capacidade de 500 mL, ao qual foi adaptado um condensador. O balão foi mantido em banho de óleo, sob agitação constante, nas condições de temperatura e tempo de reação especificadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condições experimentais das reações de acilação para a escolha do agente acilante

Número da reação	Proporção entre glicerina e o componente acilante	Tempo (horas)	Temperatura (°C)
1	1:6 (ácido butírico)	12	120
2	1:3 (ácido benzóico)	8	120
3	1:3 (ácido salicílico)	12	160
4	1:3 (ácido láctico)	12	120

O produto da reação 1 foi lavado com água, numa proporção de 1:3. O produto foi filtrado e purificado por destilação a vácuo, mantendo a temperatura do banho entre 120 e 140°C que, posteriormente, foi elevada para 170°C. Os produtos das reações de número 2 e 3 foram separados adicionando hexano e purificados a partir da partição em meio líquido MeOH:hexano. Para o produto da reação 4, foi realizada uma partição água quente: clorofórmio, sendo que os materiais foram obtidos a partir da fase em clorofórmio.

#### 4.3.1.2 Glicerina + Ácido láctico (GLIAL)

Nesta etapa, foi realizado um planejamento fatorial  $2^3$  para avaliar as condições experimentais necessárias para a acilação da glicerina, como tempo, temperatura e proporção do componente acilante (ácido láctico). As condições de reação estão sumarizadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Planejamento fatorial  $2^3$  desenvolvido para identificar as melhores condições na obtenção dos derivados acilados da glicerina

Limites	Variáveis		
	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Proporção ácido láctico/glicerina
Limite inferior (-)	4	100	6:1
Ponto central (0)	8	120	7,5:1
Limite superior (+)	12	140	9:1
Experimento	Valores assumidos pelas variáveis do sistema		
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
Ponto central (PC)	0	0	0

Para obtenção dos derivados, quantidades pré-calculadas de glicerina e do catalisador  $\text{SnOct}_2$  foram adicionadas a um balão de fundo redondo de três bocas. A uma das bocas, foi adaptado um funil de adição para o gotejamento do ácido láctico. Ao balão foi adaptada uma pequena coluna de Vigreux e a esta, um sistema de destilação. O balão foi imerso em banho de óleo, com agitação magnética e sob pressão reduzida de 60 mmHg. As reações foram conduzidas nas temperaturas de 100, 120 e 140°C por tempos também variáveis de 4, 8 e 12 horas.

Após a síntese, os produtos das reações foram separados por partição em meio líquido contendo água quente e clorofórmio, em uma proporção de 1:3, sendo que os materiais de interesse foram obtidos na fase orgânica a qual, posteriormente, foi submetida à rotaevaporação a  $40 \pm 2^\circ\text{C}$  por aproximadamente 40 minutos. A fase aquosa foi guardada para posterior análise cromatográfica. Os produtos derivados dessas reações foram definidos como GLIAL.

#### 4.3.1.3 Glicerina + Ácido láctico + Anidrido Acético (GLIALAC)

Para a obtenção deste derivado, foi realizada a reação de acilação do GLIAL com o anidrido acético, nas mesmas condições experimentais do experimento 4 (vide Tabela 5). Quantidades pré-calculadas de GLIAL e do catalisador  $\text{SnOct}_2$  foram adicionadas a um balão de fundo redondo de três bocas. A uma das bocas foi adaptado o funil de adição para o gotejamento do anidrido acético. Ao balão foi adaptada uma pequena coluna de Vigreux e a esta, um sistema de destilação. O balão foi imerso em banho de óleo, com agitação magnética e sob pressão reduzida de 60 mmHg. Esta reação foi conduzida a  $140^\circ\text{C}$  por um período de 12 h. Após a síntese, o produto foi separado por partição em meio líquido contendo água e clorofórmio (1:3), sendo que o material de interesse foi obtido na fase clorofórmica. O produto derivado dessa reação foi definido como GLIALAC.

#### 4.3.2 Caracterização estrutural dos derivados acilados

##### 4.3.2.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR

A caracterização inicial dos derivados acilados foi realizada em espectrofotômetro Excalibur Series FTS 3500GX da Bio-Rad Laboratories. Os espectros foram obtidos com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e  $32\text{ scans}\cdot\text{min}^{-1}$ , entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , utilizando uma placa de brometo de potássio sobre a qual os produtos obtidos nas reações foram aplicados na forma de filme.

##### 4.3.2.2 Determinação do índice de hidroxilas

O índice de hidroxilas foi determinado por espectrofotometria na região do visível (fotocolorimetria) de acordo com metodologia proposta por Paula (2008). A determinação foi realizada a partir da reação de oxidação com dicromato de potássio em meio ácido (reativo de Jones modificado) e a intensidade da cor desenvolvida foi posteriormente analisada. Para a obtenção do reativo de Jones, foi preparada uma solução saturada de dicromato de potássio em ácido sulfúrico, para a qual 25 g de dicromato de potássio foram adicionadas a 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,

sob agitação, posteriormente foram adicionados cuidadosamente 75 mL de água pura (OSSELTON e WIDDOP, 2004). Para o experimento, foram realizados alguns procedimentos analíticos com o objetivo de proceder a validação do método. Para tal, foram considerados os seguintes itens:

#### 4.3.2.2.1 Validação analítica

Foi preparada uma solução-mãe em 100 mL de acetona de 1,2167 g do polímero-padrão (CAPA 2085<sup>®</sup> - policaprolactona), contendo índice de hidroxila conhecido de 136,6 mg KOH·g<sup>-1</sup>, de forma a obter uma concentração final de 1,6620 mg KOH·mL<sup>-1</sup>. A partir desta solução, foram realizadas várias diluições para a obtenção de concentrações de hidroxilas que variaram de 0,1662 a 1,6620 mg KOH·mL<sup>-1</sup>. Alíquotas desta solução-mãe, que variaram de 0,5 mL até 5 mL, foram transferidas para tubos de ensaio e o volume foi completado até 5 mL com acetona.

Os tubos foram colocados em banho de ultra-som e a cada tubo foram acrescentados 300 µL do reagente de Jones modificado. Após exatamente 1 minuto, foram acrescentados 2 mL de solução de HCl 3 mol·L<sup>-1</sup>. Os tubos permaneceram no banho por 30 minutos e a absorbância foi então determinada em espectrofotômetro Varian Cary 100 ( $\lambda$  = 600 nm).

#### 4.3.2.2.2 Determinação da linearidade

Foram realizadas três curvas-padrão (A, B e C) no mesmo dia, utilizando o método anteriormente descrito. Cada curva-padrão envolveu dez concentrações conhecidas do padrão primário.

Utilizando uma planilha eletrônica (Microsoft<sup>®</sup> Office Excel 2003), as três curvas-padrão foram plotadas individualmente e o coeficiente de correlação (r) foi determinado para cada curva. Além disso, uma curva-padrão média foi plotada com o objetivo de calcular os limites de detecção e de quantificação utilizando as equações (1) e (2), respectivamente,

$$LD = (3 \times DP)/IC \text{ (Equação 1)}$$

$$LQ = (10 \times DP)/IC \text{ (Equação 2)}$$

em que LD é o limite de detecção, LQ é o limite de quantificação, DP é o desvio padrão do intercepto das curvas A, B e C e IC é a inclinação da curva-padrão média (RIBANI, 2004).

#### 4.3.2.2.3 Determinação da precisão (intra-dia e inter-dias)

A precisão foi realizada através da execução da dosagem de hidroxilas em uma mesma amostra em três dias consecutivos, com o mesmo operador, nas mesmas condições experimentais.

Para a precisão intra-dia, realizada no primeiro dia, foram pesadas seis alíquotas da policaprolactona – CAPA 2085<sup>®</sup>, que foram diluídas em 5 mL de acetona para obtenção de concentrações próximas ao ponto médio da curva, de 0,83101 mg KOH·mL<sup>-1</sup> do polímero. O número de hidroxilas foi então determinado conforme procedimento anteriormente descrito para a execução da curva padrão. Para a precisão inter-dias, o mesmo procedimento foi empregado para a determinação de hidroxilas em 3 amostras, sendo as mesmas realizadas no segundo e no terceiro dia. Os resultados foram então analisados através de planilha eletrônica (Microsoft<sup>®</sup> Office Excel 2003) e definidas a média e o desvio-padrão.

#### 4.3.2.2.4 Análise das amostras

Uma massa conhecida de cada produto de reação (aproximadamente 0,1 mg) obtido das reações do planejamento fatorial anteriormente descrito, foi pesada e diluída em 5 mL de acetona. Os produtos foram submetidos à avaliação quantitativa do índice de hidroxila segundo as mesmas condições de reação do método colorimétrico, sendo todos avaliados em duplicata.

#### 4.3.2.3 Determinação do índice de carboxilas

O índice de carboxilas foi determinado por titulação indireta. Uma massa conhecida de cada amostra foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL e dissolvida em 5 mL de acetona. Foram acrescentados 30 mL de NaOH 1 mol·L<sup>-1</sup> e a mistura foi deixada na temperatura ambiente, sob agitação constante, por um

período de 30 minutos. Em seguida, foram adicionadas duas gotas do indicador (solução etanólica de fenolftaleína a 1% m/v) e a titulação foi realizada com HCl 1 mol·L<sup>-1</sup> (BACCAN *et al.*, 2001). O índice de carboxilas foi calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Índice de carboxilas} = \frac{\frac{([\text{NaOH}] \times 30\text{mL})}{1000} - \frac{(V_{\text{gasto HCl}} \times [\text{HCl}])}{1000}}{M} \times 56,1 \times 100$$

em que [NaOH] é a concentração da solução de NaOH, [HCl] é a concentração da solução de HCl,  $V_{\text{gasto}}$  é o volume de solução de HCl gasto na titulação em, mililitros, e M é a massa da amostra, em gramas.

#### 4.3.2.4 Avaliação por espectroscopia de ressonância magnética nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H) e de carbono 13 (RMN <sup>13</sup>C) foram obtidos em espectrômetro de RMN Bruker AVANCE® 200, operando a 200 e 50 MHz, respectivamente. Foram utilizados tubos de vidro de 5 mm de diâmetro, clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

#### 4.3.2.5 Determinação do perfil dos produtos por cromatografia de exclusão por tamanho

A determinação do perfil cromatográfico dos produtos foi realizada através de cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).

As análises cromatográficas foram obtidas em um sistema Waters modelo 1515, provido de um detector de índice de refração modelo 2414. Para as análises, foi empregada uma coluna Supelco TSK-Gel (G 1000 HXL) com limite de exclusão correspondente a 10<sup>3</sup> unidades de massa atômica (u.m.a). As análises foram realizadas a 45°C utilizando tetrahidrofurano (THF) previamente deaerado como fase móvel, a uma vazão de 1,0 mL·min<sup>-1</sup>. O procedimento de injeção foi manual e o volume de injeção foi de 20 µL. O perfil cromatográfico foi determinado utilizando o programa Breeze 3.2, a partir dos volumes de retenção de padrões monodispersos de poliestireno com massas molares de: 392, 500, 510, 852, 2.000, 2.500, 2.790 e 3.000 g·mol<sup>-1</sup>. A curva de calibração apresentou à

seguinte equação:  $\log M[n] = -8,78 e^{+4} + 6,27 e^{+4} V_1 - 1,79 e^{+4} V_2 + 2,54 e^{+3} V_3 - 1,81 e^{+2} V_2 + 5,13 e^{+0} V_5$ , com coeficiente de correlação de Pearson de 0,9957.

#### 4.4 Caracterização física

##### 4.4.1 Análise da viscosidade

A análise da viscosidade foi realizada no Instituto de Tecnologia do Paraná (Tecpar) em Viscosímetro Cinemático INCOMAP. Os testes foram realizados em um capilar de vidro tipo Cannon-Fenske Routine para líquidos transparentes conforme a ASTM D 446. O capilar foi preenchido com a amostra e tampado em uma das extremidades, sendo posteriormente preso a um suporte no qual permaneceu por aproximadamente 30 minutos para que o capilar e o material atingissem o equilíbrio na temperatura do ensaio (30°C). Posteriormente, foi retirada a tampa da extremidade do capilar e marcado o tempo de escoamento entre dois pontos definidos. Este tempo (em segundos) foi multiplicado por um fator, que é obtido pela calibração do capilar, na temperatura do ensaio, com um óleo mineral de viscosidade já conhecida.

##### 4.4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras (30 mg) foram avaliadas por termogravimetria, sob atmosfera oxidativa (O<sub>2</sub>) com taxa de aquecimento de 10°C·min<sup>-1</sup> (da temperatura ambiente até 600°C). Essa medida foi realizada em equipamento Mettler Toledo TGA/SDTA851<sup>e</sup> no Laboratório de Análise de Minerais e Rochas da UFPR – Lamir.

#### 4.5 Análise cromatográfica das águas de lavagem

Alíquotas da fase aquosa, oriundas da partição água quente:clorofórmio que seguiu às reações de acilação (vide Tabela 5), foram analisadas em um sistema cromatográfico Shimadzu modelo LC10AD, provido de amostrador automático SIL10A, desgaseificador de fase móvel modelo DGU 14A, forno de aquecimento de coluna modelo CTO 10A e detectores modelos RID10A para índice de refração. As análises foram realizadas em coluna Aminex HPX-87H



(Bio-Rad) a 65°C, precedida por pré-coluna Cátion-H e eluída com fase móvel H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 8 mM a uma vazão de 0,6 mL·min<sup>-1</sup>. A análise quantitativa foi realizada por padronização externa, utilizando padrões verdadeiros de ácido láctico e de glicerina adquiridos no mercado. A curva de calibração para o ácido láctico forneceu a equação  $y = 2,0 \cdot 10^{-5} \cdot x + 0,01080$ , com coeficiente de correlação de Pearson de 0,9999, enquanto que a curva de calibração da glicerina foi correspondente a  $y = 1,0 \cdot 10^{-5} \cdot x - 4,7 \cdot 10^{-4}$ , com coeficiente de regressão linear igual a 0,9997.

#### 4.6 Preparação do filmes plastificados

Para a obtenção dos filmes com a matriz polimérica de PVC, 2,5 g do polímero foram pesados e solubilizados em 20 mL de ciclohexanona. Em seguida, foram adicionadas as quantidades pré-calculadas dos plastificantes desenvolvidos neste trabalho, GLIAL e GLIALAC, e do plastificante padrão, DOP. A quantidade de plastificante adicionada foi calculada em função da massa inicial de PVC.

Para a obtenção dos filmes com a matriz polimérica PHBV, foi preparada uma solução de 3,25% de PHBV em ciclohexanona. A seguir, foram adicionadas as quantidades pré-calculadas do plastificante GLIAL, calculadas também em função da massa inicial do PHBV.

Posteriormente, as composições foram vertidas em moldes horizontais de vidro (10 x 10 cm), que foram levados à estufa e submetidos ao tratamento térmico para a evaporação do solvente (55 ± 1°C por 72 h). Em seguida, os moldes foram levados à estufa a vácuo, a 30°C, por um período de 24 h.

#### 4.7 Avaliação do efeito plastificante

##### 4.7.1 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC

As análises por DSC foram realizadas em um aparelho TA Instruments, modelo DSC Q1000. Aproximadamente 5 mg de cada amostra foram colocados em cápsulas de alumínio selada. O material foi submetido à análise na faixa de temperatura de -80 a 100 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min<sup>-1</sup>, sob fluxo de nitrogênio de 50 mL·min<sup>-1</sup>. Posteriormente, a amostra foi resfriada a uma

taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e novamente aquecida, nas mesmas condições empregadas para a primeira varredura. O ciclo aquecimento/resfriamento foi repetido duas vezes, com a finalidade de eliminar a história térmica do material polimérico. A  $T_g$  foi determinada traçando-se a tangente das curvas superior (antes da transição-tangente 1) e inferior (após a transição tangente 2). Na sequência, uma 3ª tangente é traçada, a qual contém o maior número de pontos exatamente durante a transição (tangente 3). São demarcados pontos de intersecção entre as retas tangentes 1 e 3 e entre as tangentes 2 e 3. O ponto médio da reta tangente 3 é definido, experimentalmente, como sendo a temperatura de transição vítrea do material (Figura 13) (LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001). Essas análises foram realizadas no Instituto de Macromoléculas da UFRJ.

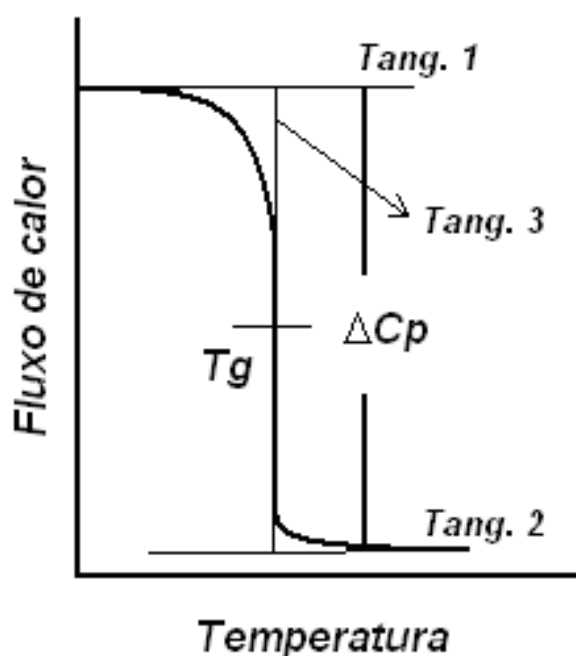


Figura 13 – Determinação da temperatura de transição vítrea. Fonte: adaptado de LUCAS, SOARES e MONTEIRO, 2001

#### 4.7.2 Caracterização mecânica

O método para a avaliação do desempenho mecânico, através de ensaios de tração, foi baseado na norma ASTM D 882 - 97, sendo que os corpos de prova foram preparados a partir de recomendações da norma citada acima. Os materiais foram ensaiados na Máquina de Ensaios Universal de Tração INSTRON 5565, equipado com uma célula de carga de 1 kN, com a distância entre as garras de 40 mm e a velocidade de separação das garras de  $4\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . Corpos de

prova com dimensões de 40 mm de comprimento, 10 mm de largura e espessura variável foram avaliados através de curvas tensão-deformação. Cinco corpos de prova foram testados para cada composição.

#### 4.7.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas para maior detalhamento das regiões de superfície de ruptura dos filmes, depois do ensaio mecânico, em microscópio eletrônico PHILIPS modelo XL30. O equipamento operou com tensão de aceleração de 15 kV e aumentos de 1000 a 3000 vezes para os filmes. Os materiais foram colados diretamente sobre o porta-amostras e mantidos em dessecador com sílica-gel por 24 h. As amostras foram recobertas com uma camada de ouro para evitar acúmulo de carga, devido a sua baixa condutividade (SOUZA, 1998).

#### 4.7.4 Ensaio de estabilidade ao calor

Os ensaios de estabilidade ao calor foram baseados na norma ASTM D 2115 - 92. Os corpos de prova, cortados nas dimensões de 2,5 x 2,5 cm, foram colocados sobre uma grade de alumínio e introduzidos na estufa, com circulação forçada de ar, em temperatura de  $177 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  para os corpos de prova de PVC e  $145 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  para os de PHBV. Os corpos de prova foram gradualmente retirados da estufa, em tempos de exposição ao calor de 20, 40, 60 e 80 minutos, e a perda de massa por volatilidade de cada corpo de prova foi determinada em balança analítica.

#### 4.7.5 Ensaio de resistência química aos solventes

O ensaio de resistência química aos solventes foi baseado na norma ASTM D 1239 - 92. Cada corpo de prova (1,5 x 1,5 cm) foi pesado separadamente e teve sua espessura medida. Em seguida, foi colocado em recipiente apropriado, que já continha o solvente desejado. Foi tomado o cuidado para que todo o corpo de prova ficasse submerso no líquido, evitando o contato do mesmo com o fundo e as paredes do recipiente. Os solventes selecionados foram água, querosene, óleo de soja, ácido acético 0,5% e n-hexano. O volume de solvente foi de  $8 \text{ mL}\cdot\text{cm}^{-2}$  em relação à superfície média de cada corpo de prova.

O teste foi realizado na temperatura ambiente e os recipientes foram agitados moderadamente a cada 24 horas, desde o início do teste. Após 7 dias de imersão, as amostras foram retiradas do solvente, pesadas e os valores de absorção do solvente (aumento da massa) ou da extração dos plastificantes (diminuição da massa) foram registrados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese e caracterização dos derivados acilados da glicerina

De maneira geral, as reações de esterificação entre glicerina e ácidos graxos de cadeia média ou longa é a base para a produção de ésteres para a indústria de alimentos, cosméticos e farmacêuticos. A reação começa com a formação de um monoacilglicerol, o qual é posteriormente esterificado para o diacilglicerol e, então, para o triacilglicerol. Este processo envolve uma série de reações simultâneas, das quais se obtém uma mistura de ésteres glicerídicos, em uma relação que depende da proporção entre os reagentes e das condições experimentais (BLANCO *et al*, 2004). A reação genérica de acilação da glicerina é descrita na Figura 14, supondo esterificação completa.

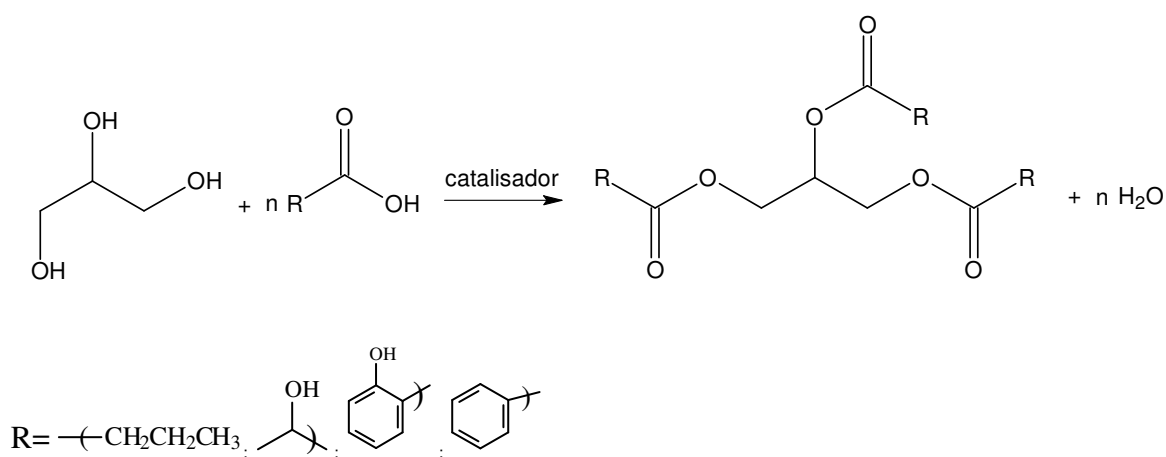


Figura 14 - Reação genérica da acilação da glicerina empregando ácidos orgânicos

Quatro ácidos orgânicos, butírico, benzóico, salicílico e láctico, foram inicialmente selecionados como agentes acilantes para a obtenção de ésteres glicerídicos. A escolha do melhor agente, dentre os quatro selecionados, foi realizada com base em quatro experimentos independentes cujos produtos foram avaliados qualitativamente por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR). As reações de número 1 e 2, empregando os ácidos butírico e benzóico, respectivamente, não conduziram à formação dos produtos de acilação, nas condições experimentais empregadas, em função da ausência de bandas atribuídas à ligação éster no espectro. O espectro obtido para o produto de reação de número

3, com o ácido salicílico, apresentou um sinal em  $1681\text{ cm}^{-1}$ , característico do estiramento de  $\text{C}=\text{O}$  em ésteres conjugados. Este fato foi observado pelo deslocamento desta banda ( $1681\text{ cm}^{-1}$ ) em relação à banda correspondente presente no espectro do ácido salicílico ( $1665\text{ cm}^{-1}$ ), indicando a conversão do ácido em éster e sugerindo a formação de salicilato de glicerila no meio de reação. No entanto, a separação ou isolamento do(s) produto(s) de reação foi dificultada pela formação de emulsões de difícil manuseio, o que configurou este procedimento experimental como inadequado para a condução de reações de acilação da glicerina. Por outro lado, a reação de número 4, empregando o ácido láctico, gerou um produto cujo espectro (Figura 15) revelou as seguintes bandas: em  $3385\text{ cm}^{-1}$ , correspondente à deformação axial da ligação  $\text{OH}$ ; em  $2987\text{ cm}^{-1}$  e  $2885\text{ cm}^{-1}$  relativas às deformações axiais assimétrica e simétrica no grupo  $\text{CH}_2$ , respectivamente; em  $1741\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento de  $\text{C}=\text{O}$ ; em  $1205\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento assimétrico de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ; e em  $1130\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Esses dados levaram a propor a ocorrência da formação de ésteres, já que a presença de uma banda de absorção em torno de  $1740\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ ), associada à ocorrência de duas bandas de absorção entre  $1300$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}-\text{O}$ ), é indicativo da presença desta função (LOPES e FASCIO, 2004).

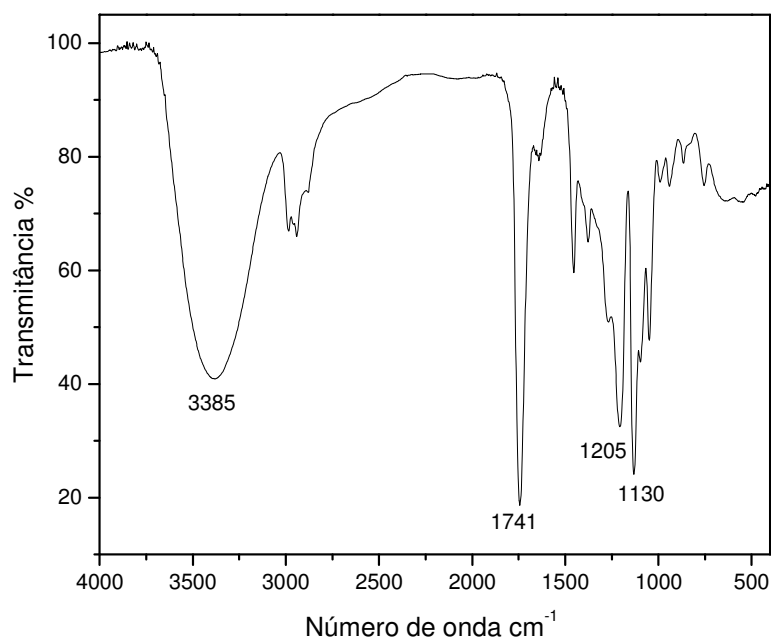


Figura 15 - Espectro no infravermelho (FTIR) do produto da reação de número 4 (ácido láctico + glicerina)

Observados esses resultados, foi escolhido o ácido láctico como agente acilante mais efetivo para dar continuidade às reações. A reação envolvendo a glicerina e o ácido láctico é descrita na Figura 16, supondo esterificação completa.

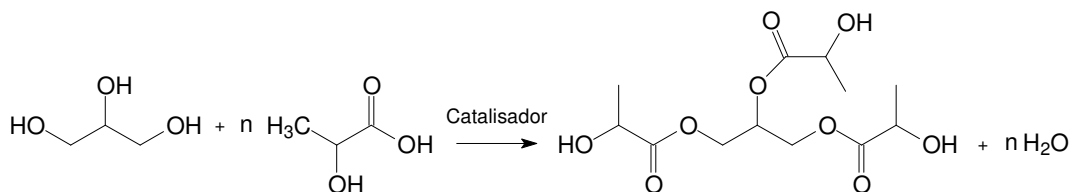


Figura 16 - Reação da acilação da glicerina e ácido láctico, supondo esterificação completa

Nas reações preliminares, entre a glicerina e o ácido láctico, foram utilizados como catalisadores o cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e o octanoato de estanho ( $\text{SnOct}_2$ ). No entanto, para dar continuidade às reações, foi dada preferência ao  $\text{SnOct}_2$ , porque os produtos formados com  $\text{FeCl}_3$  apresentaram aspecto amarelado. Considerando que um dos critérios para a escolha das melhores condições de reação é, justamente, a aparência do produto final em termos de cor e transparência, o uso de  $\text{FeCl}_3$  foi descartado. Além disso, o  $\text{SnOct}_2$  é um catalisador eficiente que permite conversões quase completas, mesmo em relações monômero/catalisador tão elevadas quanto  $10^4:1$ . Este produto é, também, um aditivo para alimentos autorizado em inúmeros países, o que significa que sua toxicidade é baixa quando comparada aos outros sais de metais pesados (KRICHELDORF, SAUNDERS e BOETTCHER, 1995).

A identificação das melhores condições de reação entre a glicerina e o ácido láctico, foi realizada através de um planejamento fatorial  $2^3$ , composto por três variáveis avaliadas em dois níveis. No planejamento fatorial (vide Tabela 5), foram especificadas como variáveis de entrada o tempo, a temperatura e a proporção do agente acilante, tendo sido realizados 11 experimentos: 8 distintos e 3 replicatas correspondentes ao ponto central (PC). As respostas analisadas para a avaliação do planejamento foram: rendimento da reação, índice de carboxila, índice de hidroxila e o percentual de ácido láctico e de glicerina reagidos, que serão abordados posteriormente. As condições estabelecidas no planejamento fatorial estão indicadas na Tabela 5, mostrada na parte experimental do presente documento.

Aproximadamente 15 minutos após a adição do ácido láctico, a mistura ficou homogênea e transparente para todas as reações. Com o prosseguimento da

reação, após um período de aproximadamente duas horas, a mistura reacional tornou-se progressivamente mais viscosa e turva. O aumento da viscosidade pode ser explicado pelo fato da glicerina acilada (GLIAL), resultante da reação entre a glicerina e o ácido láctico, apresentar nas extremidades da sua cadeia grupos hidroxila reativos, os quais podem estar sendo também esterificados pelos grupamentos carboxila do ácido láctico, levando ao aumento do tamanho da cadeia. Paralelamente, há que se considerar a eventual formação de oligômeros de ácido láctico, como dímeros, trímeros ou tetrâmeros. Durante as reações, foi observada a formação de um precipitado branco, que será posteriormente relatado. A Figura 17 ilustra os possíveis produtos que podem estar sendo formados na reação entre a glicerina e o ácido láctico.

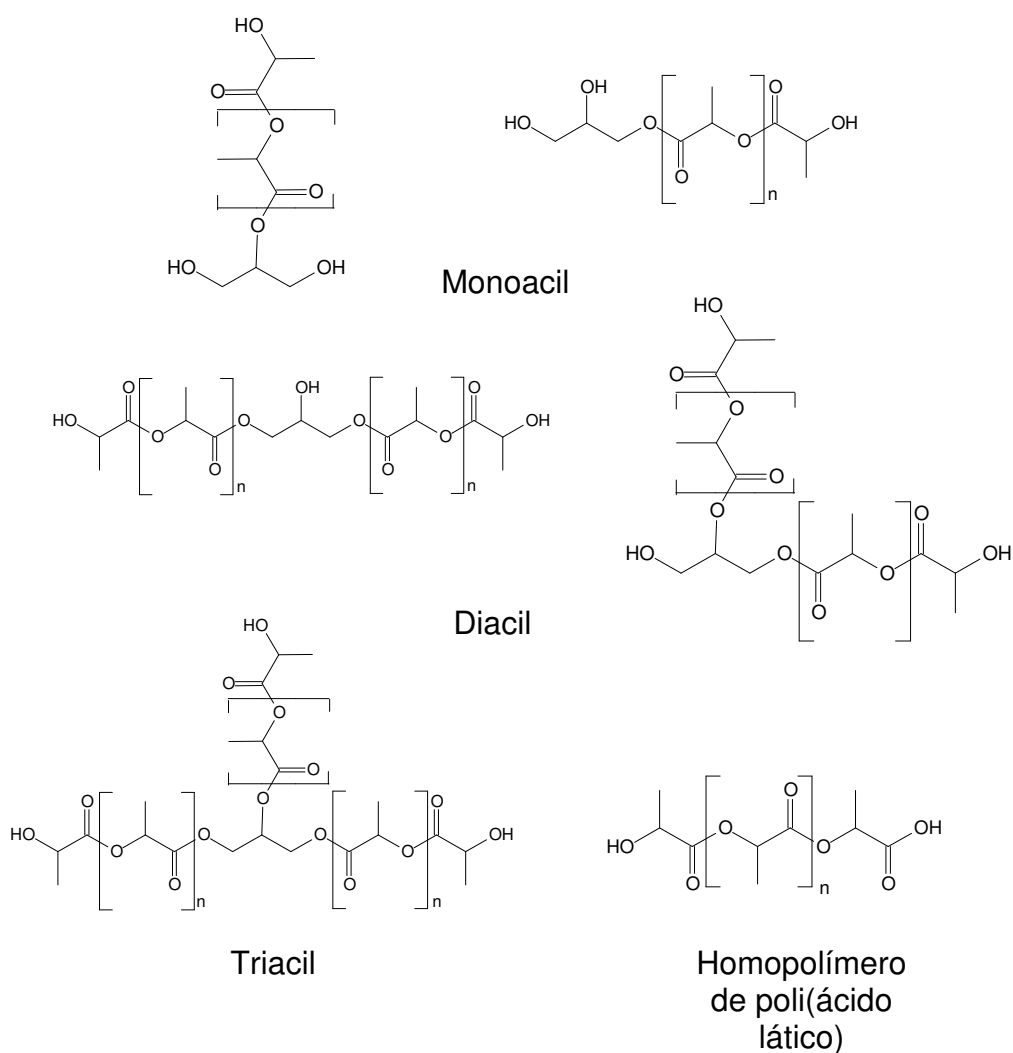


Figura 17 – Possíveis produtos formados da reação de acilação entre a glicerina e o ácido láctico



Os produtos obtidos das reações do planejamento fatorial foram avaliados qualitativamente por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) (Figura 18). Todos os espectros, exceto os das reações 1 e 5, apresentaram perfis semelhantes, diferindo apenas na intensidade relativa das seguintes bandas de absorção: em  $1749\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento de  $\text{C}=\text{O}$ ; em  $1193\text{ cm}^{-1}$ , indicando o estiramento assimétrico de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ; e em  $1130\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento simétrico de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . Além disso, a presença de uma banda larga e intensa na região de  $3442\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento  $\text{O}-\text{H}$  de hidroxilas associadas. A presença de bandas de pouca intensidade, em torno de  $1023\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , refere-se à deformação axial de  $\text{C}-\text{O}$  de álcoois primários e secundários, respectivamente, sugerindo a formação de misturas, ou seja, produtos nos quais a glicerina não reagiu totalmente.

Para os espectros obtidos dos produtos das reações 1 e 5, foi observada a presença da banda  $\text{C}=\text{O}$  de ácido carboxílico em  $1705\text{ cm}^{-1}$ , concomitantemente à ausência da banda em  $1749\text{ cm}^{-1}$ , que sugere a baixa formação de produtos de esterificação. Além disso, as bandas características do estiramento simétrico e assimétrico de  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  de ésteres foram detectadas, porém, com baixa intensidade. Confrontando estes resultados com o baixo rendimento obtido (Tabela 6), pode-se sugerir que as condições empregadas, não foram adequadas para a reação de acilação da glicerina.

Na Tabela 6, encontram-se os valores obtidos para a viscosidade dos produtos, bem como o rendimento e a quantidade de água obtidos nas reações (vide Figura 16). De maneira geral, os produtos formados apresentaram-se como líquidos viscosos e incolores, de viscosidade variada, dependendo das condições de reação. Foi observado que, produtos com maior viscosidade foram obtidos em reações onde foi empregada uma maior temperatura e proporção de agente acilante (experimentos 7 e 8), enquanto que o emprego de menores tempo e proporção de agente acilante gerou produtos de menor viscosidade (experimento 2). Esta variação na viscosidade sugere que houve um aumento na massa molar do produto, ou seja, que está ocorrendo a formação de diferentes blocos de poli(ácido láctico), ligados ou não à molécula de glicerina. A mesma explicação pode ser válida para a análise dos rendimentos das reações, visto que o rendimento teórico, em gramas, realizado através de cálculos estequiométricos, deveria ser de aproximadamente 42,36 g. Foi observada que, para as reações 7, 8 e as relativas ao ponto central, houve um aumento no rendimento de mais de

30% em relação ao valor teórico. Estes valores podem ser justificados pela maior incorporação de ácido láctico na forma de homopolímero. Pela análise do rendimento, pode-se, também, verificar que a maior quantidade de produto foi obtida para as reações realizadas sob maior temperatura e maior proporção do agente acilante (experimentos 7 e 8), enquanto que, para as reações de menor rendimento (experimentos 1 e 5), empregou-se uma temperatura menor, sugerindo a maior influência desta variável sobre o rendimento das reações. Este fato foi ratificado através dos cálculos dos efeitos principais (vide Tabela 7), que revelaram um efeito mais pronunciado da temperatura (30,56 pontos percentuais) em relação ao tempo (17,38 pontos percentuais) e à proporção do agente acilante (13,30 pontos percentuais).

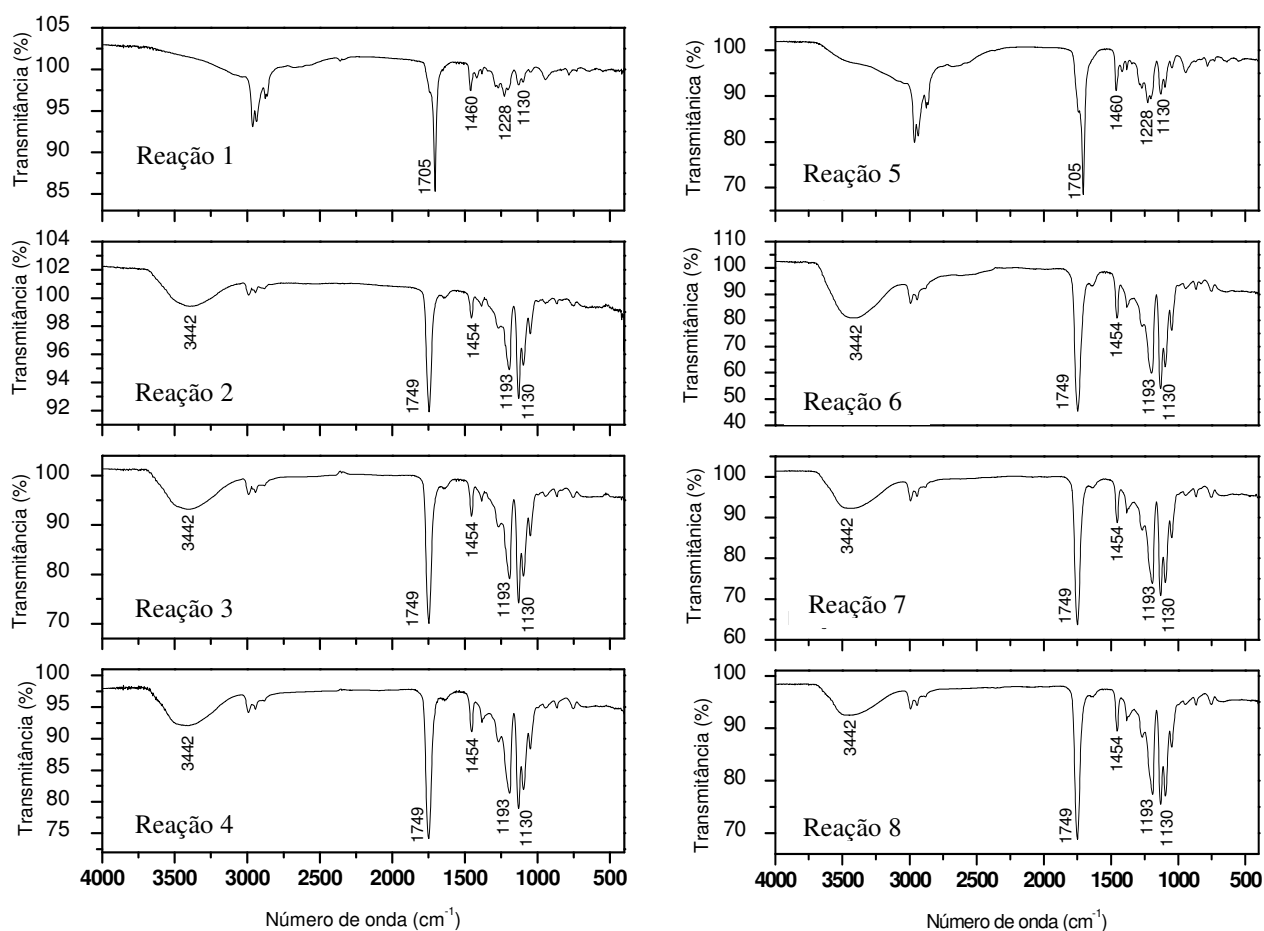


Figura 18 - Espectros de FTIR dos produtos das reações de acilação, descritas no planejamento fatorial

Também foi observado que, quanto maior o tempo, maior o acúmulo de água no meio reacional (experimentos 2, 4, 6 e 8), não havendo correlação deste

com o rendimento obtido. O maior acúmulo de água no meio se deve ao fato de que, para cada unidade molar de glicerina acilada, três unidades molares de água são obtidas, supondo reação completa; porém, a água também pode estar sendo gerada por meio da reação de condensação entre duas unidades de ácido láctico.

Tabela 6 – Quantidade de água, rendimento das reações e viscosidade cinemática dos produtos obtidos através do planejamento fatorial  $2^3$

Experimento	Quantidade de água (mL)	Rendimento (g)	Viscosidade $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ a 30°C
1	9,0	5,27	--
2	13,0	28,35	912
3	10,0	40,76	3.848
4	15,0	44,89	4.407
5	8,0	4,81	--*
6	13,5	46,32	3.008
7	10,5	60,27	6.560
8	18,0	61,08	7.056
PC1	12,0	52,66	4.209
PC2	10,0	58,97	4.530
PC3	15,0	50,07	--
DPR*	20,41%	8,49%	3,80%

\*A viscosidade dos produtos obtidos mediante o emprego das condições experimentais 1 e 5, não puderam ser analisadas devido à quantidade insuficiente de amostra; DPR\* = desvio padrão relativo no ponto central do planejamento.

A Tabela 7 apresenta a influência das principais variáveis do processo sobre o rendimento das reações, abordando tanto os efeitos principais quanto os decorrentes de interações secundárias e terciárias entre estas variáveis. A partir destes valores foi possível observar, no que diz respeito ao rendimento das reações, que todos os efeitos principais foram estatisticamente significativos. Por outro lado, foi observado que, para os efeitos de segunda ordem, apenas a interação do tempo com a temperatura influenciou significativamente o rendimento das reações, sendo que a interação entre esses dois fatores acarretou queda de 14,91 pontos percentuais. Finalmente, os valores obtidos para a interação de 3 fatores (efeito de terceira ordem) não foram considerados estatisticamente significativos. Os resultados dos efeitos das demais variáveis serão discutidos *a posteriori*, no decorrer deste documento.

HYON, JAMSHIDI e IKADA (1997) demonstraram que com o emprego de maiores temperaturas, a conversão monomérica do ácido láctico em homopolímeros é favorecida quase que linearmente, mas que, acima de 220°C, ocorre a

despolimerização do polímero. Outros trabalhos também mencionaram que, com o aumento do tempo de reação, a seletividade de produtos mono acetilados diminui enquanto que a seletividade de produtos di e tri acetilados aumenta (GONÇALVES *et al.*, 2008).

Tabela 7 – Efeitos calculados em pontos percentuais para o rendimento das reações de acilação descritas na Tabela 5

Efeito $2 \sum (E^+ + E^-)/N$	Rendimento DP = $\pm 4,58$
Efeitos principais	
Tempo (t)	17,38
Temperatura (T)	30,56
Glicerina/Ácido láctico (P)	13,30
Interação de 2 fatores	
t x T	-14,91
t x P	3,78
T x P	4,55
Interação de 3 fatores	
t x T x P	-5,44

$E^+$  = efeito dos níveis positivos;  $E^-$  = efeito dos níveis negativos; N = números de experimentos; DP = desvio-padrão

## 5.2 Determinação do índice de hidroxilas

O método usado para a quantificação dos grupos OH terminais foi desenvolvido pelo nosso grupo de pesquisa e caracteriza-se como um método novo para a medida de OH de polióis (PAULA *et al.*, 2008). A técnica convencional piridina/anidrido ftálico (ou anidrido acético) é longa e expõe o operador a reagentes de alta toxicidade, em especial a piridina. O método proposto é uma alternativa de baixo custo e de fácil manuseio para a determinação colorimétrica do número de hidroxilas em poliésteres alifáticos e poliéteres, que pode ser realizado em menos tempo e com menor risco de exposição do operador a substâncias com alto grau de toxicidade (PAULA *et al.*, 2008).

A determinação do índice de hidroxilas dos produtos foi baseada no processo redox entre o ácido crômico (agente oxidante) e as hidroxilas terminais (agente redutor) dos derivados acilados da glicerina. Na reação de oxidação de Jones, o ácido crômico promove a oxidação de álcoois primários e secundários a ácidos carboxílicos e cetonas, respectivamente. Álcoois terciários não reagem

(Figura 19). À medida que ocorre a oxidação, o cromo é reduzido do estado de oxidação +6 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ ) ao estado de oxidação +3 ( $\text{Cr}^{3+}$ ), ocasionando a mudança de cor laranja clara (proveniente da dissolução do dicromato de potássio em ácido sulfúrico) para uma solução azul-esverdeada (proveniente da formação de  $\text{Cr}^{3+}$ ) que pode ser medida por colorimetria na região do visível. Para proporcionar uma cor estável, foi usada uma solução de  $\text{HCl}$   $3 \text{ mol.L}^{-1}$  (PAULA *et al.*, 2008; SOLOMONS e MACEDO, 1996).

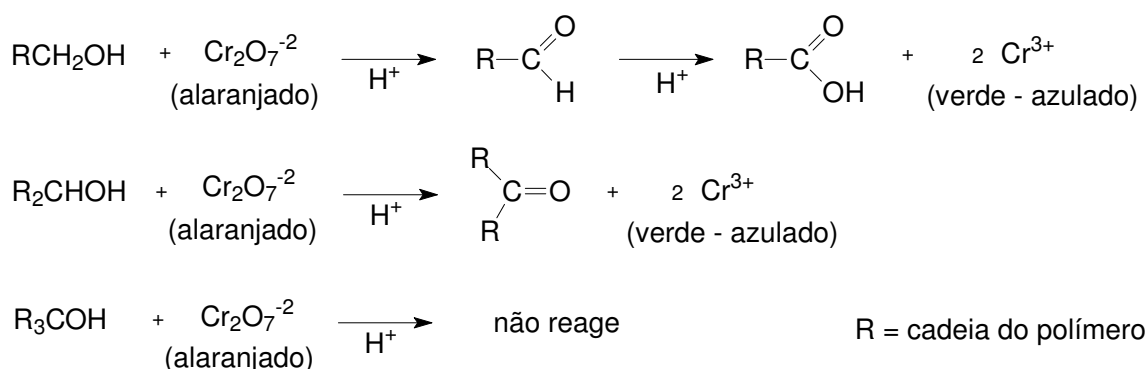


Figura 19 – Reação de oxidação do dicromato de potássio em meio ácido

Em relação aos parâmetros de validação, a linearidade do procedimento de determinação de hidroxilas (Figura 20) resultou na seguinte equação de regressão:  $y = 0,30884X - 0,02517$ , a qual apresentou um coeficiente de correlação de Pearson de 0,99654, valor este compatível com o recomendado pela literatura (ANVISA, 2003).

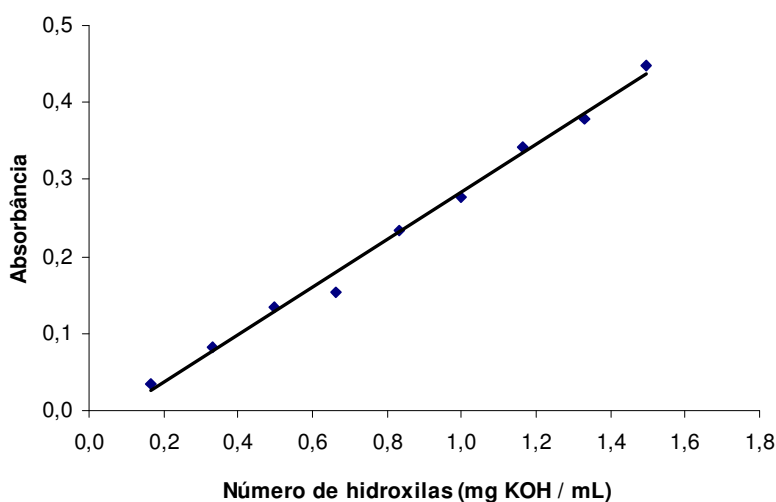


Figura 20 – Curva de calibração para a determinação de grupos OH em polímeros, utilizando como padrão CAPA® 2085

No que diz respeito aos dados de sensibilidade, os valores verificados para os limites de detecção e de quantificação foram de 0,062972 e 0,209907 mg KOH·mL<sup>-1</sup>, respectivamente. Os resultados da precisão intra-dia e inter-dias estão sumarizados na Tabela 8.

Tabela 8 – Precisões intra-dia e inter-dias obtidas no estudo de validação do método colorimétrico para a determinação do índice de hidroxila em polímeros

<i>Concentração (mg KOH mL<sup>-1</sup>)</i>	<i>*DPR dia 1 (%)</i>	<i>*DPR dia 2 (%)</i>	<i>*DPR dia 3 (%)</i>	<i>Média (%)</i>
0,5076	1,84			
0,9141	0,80	1,71	1,38	1,30
1,2603	2,96			
Média (%)	1,87			

\*DPR = desvio padrão relativo

Para ambas as medidas, os valores obtidos para o desvio padrão foram inferiores a 5,0%, em conformidade com o recomendado pela ANVISA (2003). Assim, houve uma correlação direta entre a concentração do polímero utilizado como padrão e as absorbâncias determinadas (Paula *et al.*, 2008).

Utilizando o método colorimétrico descrito acima, foi possível determinar o índice de hidroxilas dos produtos sintetizados, sendo os resultados mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Índices de hidroxilas e de carboxilas obtidos para os produtos sintetizados das reações do planejamento fatorial 2<sup>3</sup>

<i>Experimento</i>	<i>Índice de hidroxilas (mg de KOH.g<sup>-1</sup>)</i>	<i>Índice de carboxilas (mg de KOH.g<sup>-1</sup>)</i>
1	50,9	33,3
2	65,8	30,9
3	47,7	33,9
4	46,6	35,1
5	48,5	48,6
6	55,2	36,7
7	37,0	37,7
8	36,9	50,1
PC1	44,3	33,3
PC2	40,7	32,1
PC3	38,9	33,8
DPR*	6,65%	2,64%

DPR\* = desvio padrão relativo no ponto central do planejamento

Pode-se observar que houve uma pequena variação no índice de hidroxilas entre as reações realizadas, sendo o maior índice de hidroxila obtido para o produto da reação em que foi utilizada uma menor temperatura (100°C) e menor proporção do agente acilante (1:6). Observou-se, ainda, que as reações que resultaram em menor índice de hidroxila apresentaram em comum as variáveis temperatura (140°C) e proporção do agente acilante (1:9).

A presença de altos índices de hidroxila pode vir a interferir nas propriedades finais dos filmes plastificados. Segundo Rabello (2000) o plastificante pode não atuar simplesmente como espaçador molecular, mas também pode formar ligações, embora momentâneas, com moléculas do polímero através de interações dipolo entre um grupo polar do polímero e outro do plastificante.

Os valores obtidos para o índice de hidroxila foram avaliados em relação à temperatura, tempo de reação e proporção de agente acilante. Os efeitos obtidos para cada variável estudada estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Efeitos calculados em pontos percentuais para os experimentos das reações de acilação descritas na Tabela 5

Efeito $2 \sum (E^+ + E^-)/N$	Índice de hidroxila DP = $\pm 2,75$	Índice de carboxila DP = $\pm 0,87$
<i>Efeitos principais</i>		
Tempo (t)	5,10	-0,18
Temperatura (T)	-13,05	1,83
Glicerina/Ácido láctico (P)	-8,35	9,98
<i>Interação de 2 fatores</i>		
t x T	-5,70	6,98
t x P	-1,80	0,43
T x P	-1,85	-0,58
<i>Interação de 3 fatores</i>		
t x T x P	-2,30	5,12

$E^+$  = efeito dos níveis positivos;  $E^-$  = efeito dos níveis negativos; N = números de experimentos;  
DP = desvio-padrão

Todos os efeitos principais foram estatisticamente significativos, sendo que a temperatura (-13,05 pontos percentuais) e a proporção de agente acilante (-8,35 pontos percentuais) influenciaram negativamente nos valores do índice de hidroxila. O único efeito de segunda ordem que apresentou algum significado estatístico foi a interação do tempo com a temperatura, que afetou o índice de hidroxila em -5,70 pontos percentuais. Finalmente, os valores obtidos para os

efeitos de terceira ordem (interação de 3 fatores) não apresentaram nenhuma importância significativa para o processo.

### 5.3 Determinação do índice de carboxilas

O índice de carboxilas dos produtos sintetizados foi determinado através da técnica de titulação indireta. Alguns produtos reagem muito lentamente com soluções básicas, resultando em um tempo relativamente longo para a titulação direta. Nestes casos, métodos indiretos são mais apropriados para a dosagem do índice de carboxilas. Tais métodos consistem na adição de um excesso de solução básica e na retrotitulação deste excesso com uma solução padrão de ácido (BACCAN *et al.*, 2001), obtendo-se, com isto, resultados mais rápidos e precisos.

Os índices de carboxilas obtidos para os produtos sintetizados estão representados na Tabela 9 (item 5.2). A presença de acidez nas amostras denota a existência de ácidos carboxílicos não esterificados que estariam associados à presença de oligômeros de ácido láctico insolúveis em água.

Segundo a literatura, grupamentos carboxílicos influenciam negativamente a compatibilidade de plastificantes com a matriz de PVC. Gancheva, Dinev e Bukovska (1983) demonstraram que o índice de carboxilas afeta a interação polímero/plastificante por modificar parâmetros físico-químicos relacionados à temperatura e ao processo de formação da mistura.

Pela análise do índice de carboxila (vide Tabela 9), pode-se verificar que o maior valor de acidez foi obtido para o produto em cuja reação foram empregadas maiores temperaturas e proporções de agente acilante (experimento 8), enquanto que o menor índice de acidez foi obtido para o produto oriundo de menor temperatura e menor proporção de agente acilante (experimento 2).

Concomitantemente, os valores de acidez também foram avaliados estatisticamente em relação à temperatura, tempo de reação e proporção de agente acilante. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10 (item 5.2). A partir destes valores, foi possível observar que apenas os efeitos temperatura (1,83 pontos percentuais) e proporção de agente acilante (9,98 pontos percentuais) foram estatisticamente significativos em relação ao índice de acidez dos produtos GLIAL, sendo este último o mais pronunciado. O único efeito de segunda ordem que apresentou algum significado estatístico foi a interação do



tempo com a temperatura, que aumentou os valores de índice de acidez em 6,98 pontos percentuais. Finalmente, os valores obtidos para os efeitos de terceira ordem (interação de 3 fatores) apresentaram um efeito positivo de 5,20 pontos percentuais, aproximadamente seis vezes superior ao desvio padrão do planejamento.

A Figura 21 mostra o diagrama de representação geométrica dos índices de acidez obtidos para os produtos das reações entre a glicerina e o ácido láctico. O aumento da temperatura, do tempo e da proporção de agente acilante aumentou a acidez dos produtos sintetizados em alguns pontos percentuais (Tabela 10). É citado na literatura (HYON, JAMSHIDI e IKADA, 1997) que temperaturas mais elevadas aumentam a conversão monomérica de ácido láctico em homopolímeros quase que linearmente. Assim, a presença de acidez nesses produtos pode ser justificada pela formação de polímeros de ácido láctico, ligados ou não à molécula da glicerina.

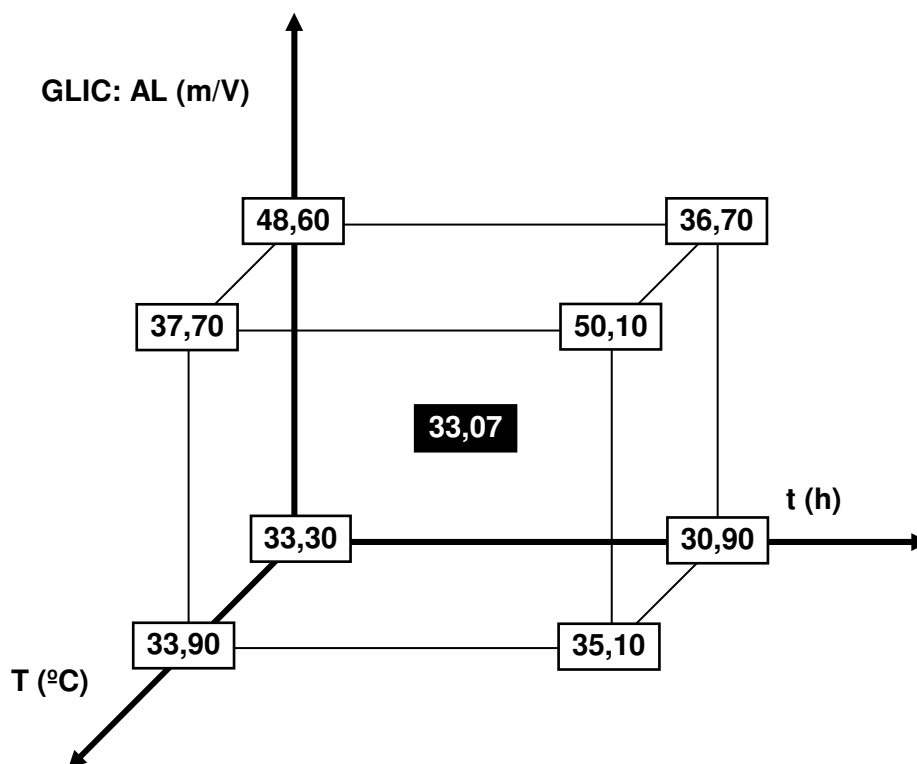


Figura 21 – Diagrama de representação geométrica dos valores do índice de carboxila obtidos para os produtos das reações de acilação

É conhecido que o aumento no número de carboxilas acarreta diminuição na compatibilidade de plastificantes com PVC, bem como o aumento no número de hidroxilas. Uma maneira de minimizar as terminações carboxílicas é a adição,

ao meio reacional, de um agente de terminação como, por exemplo, um monoálcool. Esse reagente agiria como terminador, restringindo o aumento da massa molar e provocando uma alteração significativa no índice de carboxilas, a ponto de aumentar a compatibilidade do produto com matrizes poliméricas como o PVC (ZAWADZKI, 1989; GANCHEVA, DINEV e BUKOVSKA, 1983).

#### 5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

O composto GLIAL, produto da reação 4, está ilustrado na Figura 22, supondo esterificação completa, com a numeração. Este derivado teve sua síntese confirmada com o auxílio da análise por RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ .

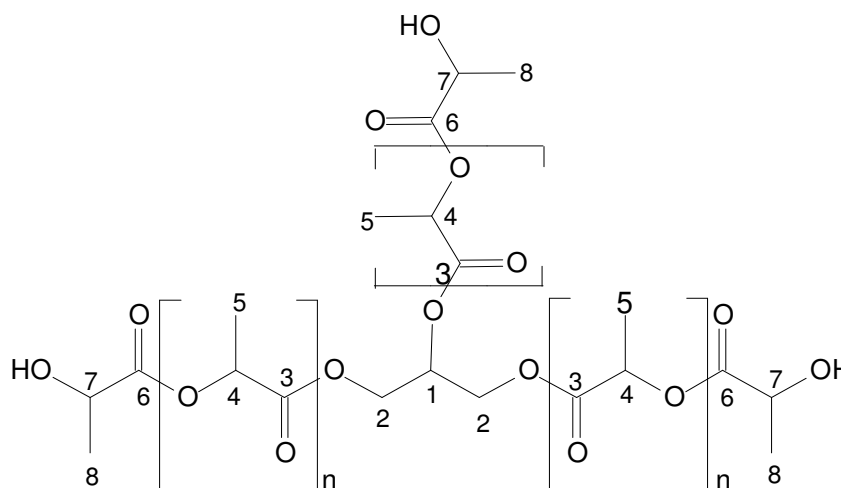


Figura 22 – Unidade proposta para o GLIAL, glicerina + ácido láctico

No espectro de RMN  $^1\text{H}$  (Figura 23), o singlete largo em  $\delta_{\text{H}}$  3,0 é indicativo de hidrogênio hidroxílico, enquanto que os sinais em  $\delta_{\text{H}}$  5,2 (*multipeto*, 1H) e 4,3 (*multipeto*, 2H) são referentes ao hidrogênio metínico H-1 e aos H-2 ligados ao carbono metilênico do sistema carbinólico, respectivamente. O duplete e o quarteto sobrepostos entre  $\delta_{\text{H}}$  1,4 e 1,6 indicam a presença da metila H-5, H-8 e do hidrogênio metínico H-4, H-7 do composto desejado. O sinal em  $\delta_{\text{H}}$  7,28 refere-se ao solvente  $\text{CDCl}_3$ .

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do composto GLIAL (Figura 24) apresenta três sinais que caracterizam o mero do poli(ácido láctico), sugerindo com isso a formação de oligômeros de ácido láctico. O espectro apresentou um sinal em 16,7 ppm referente ao grupo  $\text{CH}_3$  (5, Figura 22), outro sinal em 69 ppm referente ao

grupo CH (4, Figura 22) e, por fim, um sinal em 169,5 ppm referente à C=O de éster (3, Figura 22) (MOTTA e DUEK, 2006).

Além dos sinais mencionados, foi observado no espectro RMN  $^{13}\text{C}$  um sinal em 20,3 ppm referente ao  $\text{CH}_3$  (8, Figura 22), três outros sinais em 68,3; 66,7 e 62,6 ppm referentes aos carbonos carbinólicos (1, 2 e 7, Figura 22), um sinal em 170,3 ppm referente à carbonila de éster (6, Figura 22) e um sinal em 175 ppm referente à carbonila de ácido. O sinal em 77,0 ppm refere-se ao solvente  $\text{CDCl}_3$ .

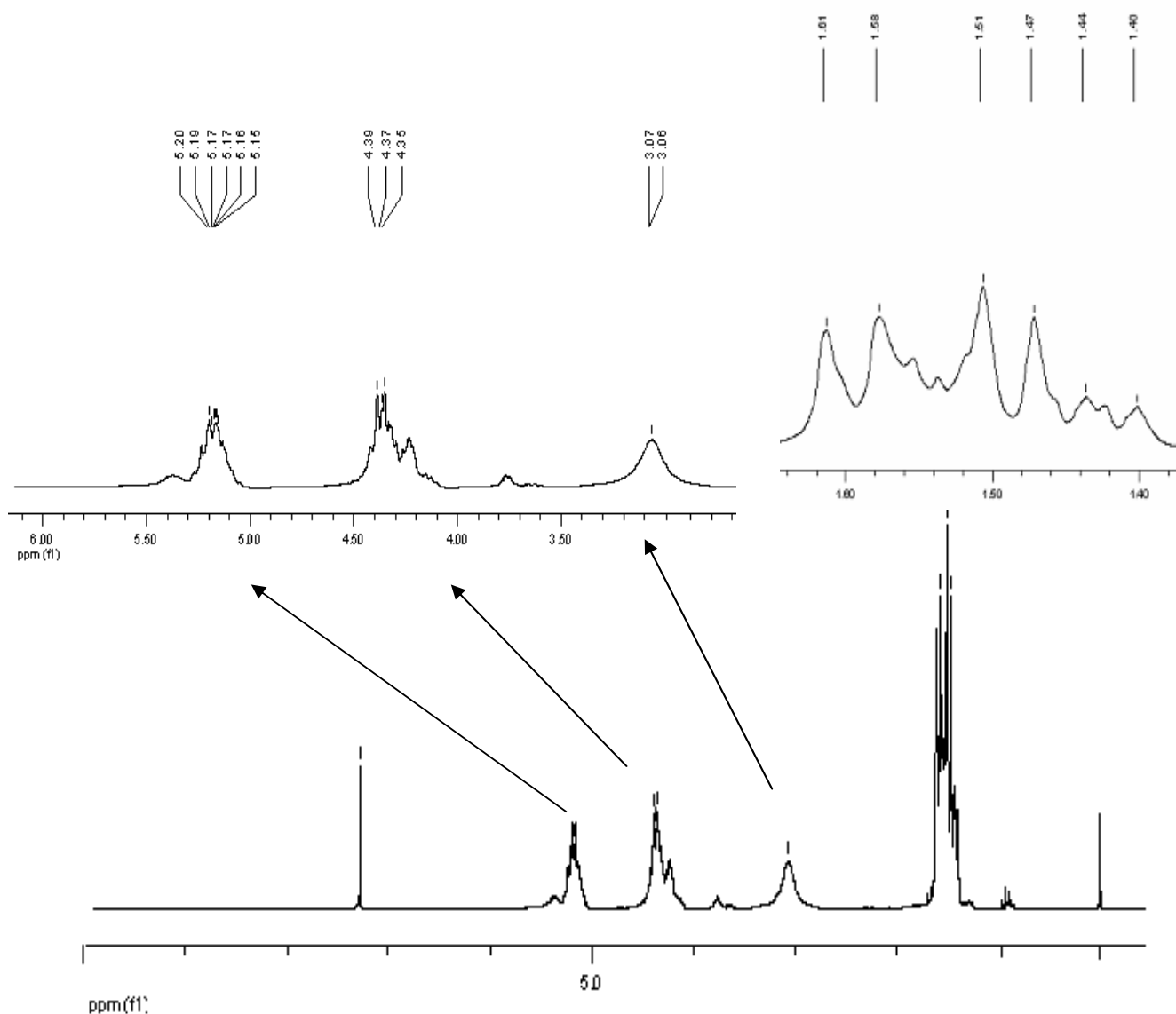


Figura 23– Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do produto GLIAL

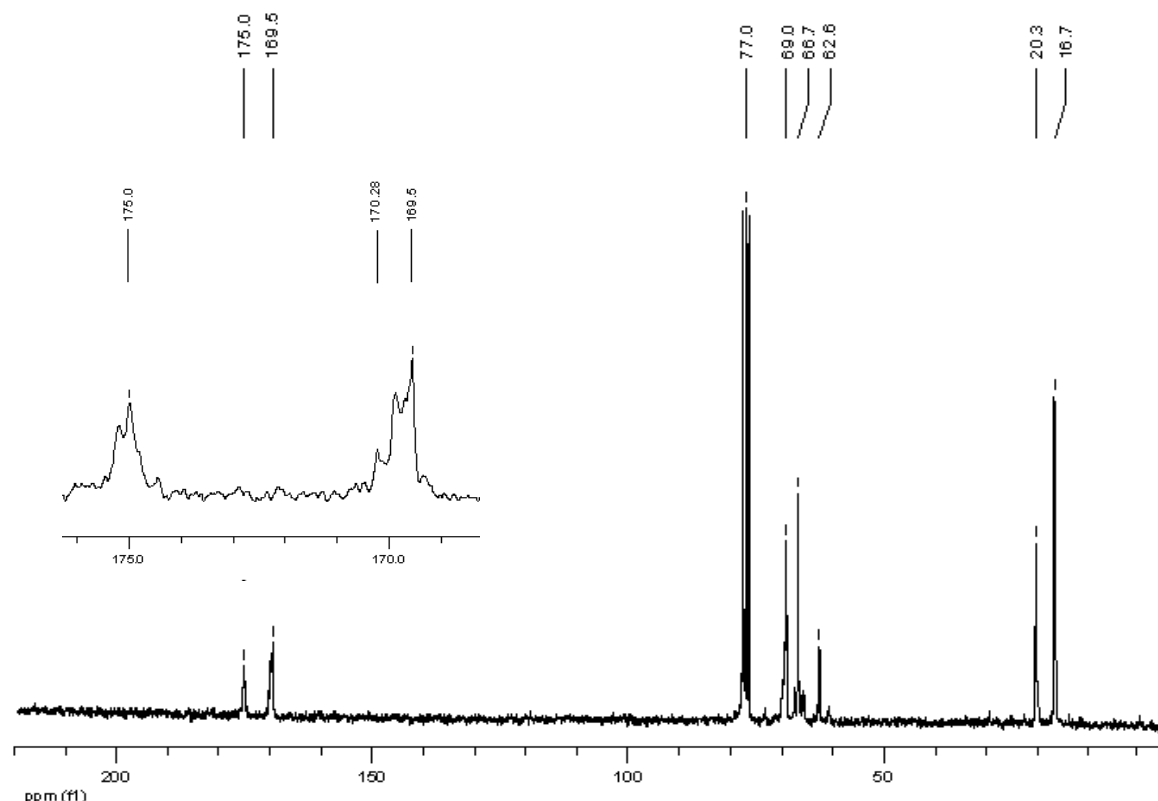


Figura 24– Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do produto GLIAL

### 5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica está ligada à flexibilidade da cadeia da seguinte forma: à medida que a temperatura aumenta, as moléculas adquirem energia suficiente para romper as interações intermoleculares. Quanto mais flexível forem as cadeias do polímero, mais facilmente adquirirão mobilidade translacional, iniciando o deslizamento de umas sobre as outras. O limite para a degradação térmica situa-se no ponto em que as vibrações das cadeias adquirem tal amplitude que promovem o rompimento das ligações interatômicas. Cadeias mais rígidas resistirão a essas vibrações mais fortes e será preciso uma temperatura mais alta para que ocorra a degradação térmica (AKCELRUD, 2007).

As estabilidades térmicas do produto GLIAL (reação 4) e do plastificante padrão ftalato de dioctila (DOP) foram analisadas por TGA. A temperatura inicial ( $T_i$ ) do processo de decomposição térmica foi obtida pela extrapolação do evento térmico ( $T_{onset}$ ) e os valores máximos de perda de massa ( $T_{max}$ ) foram determinados a partir dos máximos dos picos resultantes da primeira derivada das curvas. A temperatura *onset*,  $T_{onset}$ , é definida como o início extrapolado do evento

térmico e corresponde ao ponto de intersecção da linha base extrapolada, antes do evento, com a tangente à curva produzida no intervalo de reação, de modo que a reta passe pelo ponto de inflexão (CANEVAROLO JR., 2004). As Figuras 25 e 26 ilustram as curvas e derivadas termogravimétricas desses produtos.

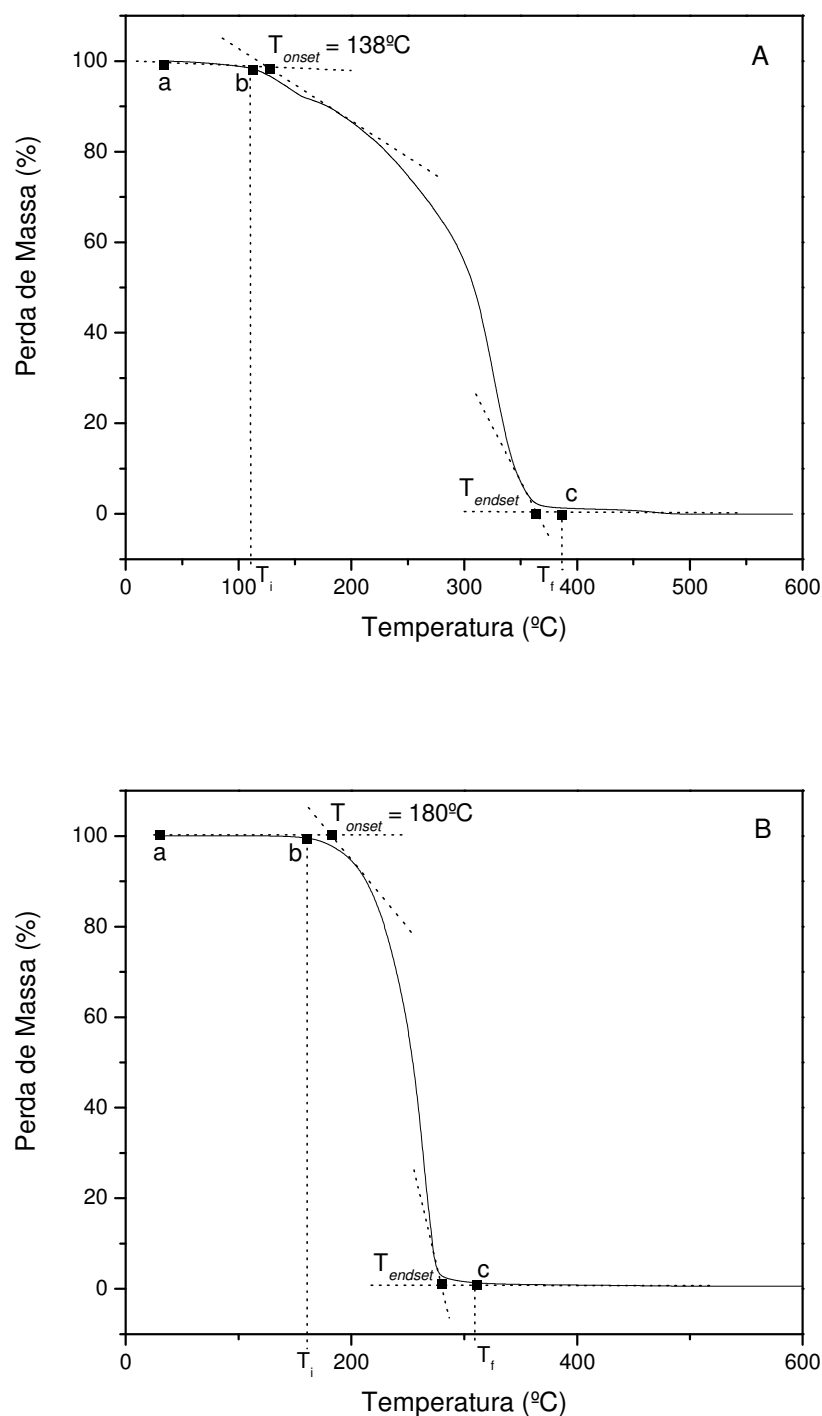


Figura 25 – Determinação da temperatura inicial de perda de massa pela extrapolação do evento térmico ( $T_{onset}$ ); (a) GLIAL e (b) DOP

Conforme ilustrado na Figura 25a para o produto GLIAL, observa-se que não houve perda de massa entre os pontos a e b. No ponto b, a 135°C, que corresponde à  $T_i$ , iniciou-se o processo de decomposição térmica do material, tendo como término o ponto c. Esta etapa foi atribuída à decomposição das cadeias do polímero e também à perda de  $\text{CO}_2$  por parte dos grupos carboxila provenientes do ácido láctico e das ligações éster. Esses resultados foram confirmados pelo gráfico de DTG na Figura 26a, cujo perfil apresentou duas regiões distintas. Na primeira região, um pico pouco intenso foi observado entre 110°C e 180°C, com  $T_{\text{máx}}$  de 148°C, relativo a uma pequena perda de massa, e na segunda região de decomposição, surge um pico intenso entre 270°C e 380°C, com  $T_{\text{máx}}$  de 330°C, representando a maior parte da perda de massa.

Segundo a literatura, as temperaturas inicial e final de perda de massa da glicerina pura são de aproximadamente 155 e 203 °C, respectivamente, dependendo da taxa de aquecimento, e a curva apresenta apenas uma fase, abrangendo 95% da perda de massa (DOU *et al.*, 2009). Por outro lado, a  $T_{\text{onset}}$  da degradação térmica do poli(ácido láctico) ocorre entre aproximadamente 220°C e a  $T_{\text{max}}$  em cerca de 350°C (ZHANG *et al.*, 2009; YANG *et al.*, 2008). Então, pode-se sugerir que a primeira perda de massa é característica da degradação térmica da glicerina e a segunda perda de massa, em 330°C, como sendo característica da degradação dos homopolímeros de poli(ácido láctico), ligados ou não à molécula da glicerina. Os valores de  $T_{\text{onset}}$  e de  $T_{\text{max}}$  obtidos para o GLIAL e o DOP estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores de temperatura onset e máxima de perda de massa do GLIAL e do ftalato de dioctila (DOP) determinadas através das curvas de TG e DTG

Amostras	$T_{\text{onset}}$ (°C)	$T_{\text{máximo}}$ (°C)
GLIAL	138	148 e 330
DOP	180	260

Para o produto DOP, o processo de decomposição apresentou temperatura inicial próxima de 180°C e temperatura final de 310°C, com  $T_{\text{max}}$  em 260°C, o que está de acordo com os valores encontrados por ARKIS e BALKOSE (2005).

Em termos gerais, verifica-se que o produto GLIAL exige mais energia para se decompor do que o DOP, devido, provavelmente, a sua maior massa molar, que irá possuir em sua cadeia maior número de grupamentos carboxílicos.

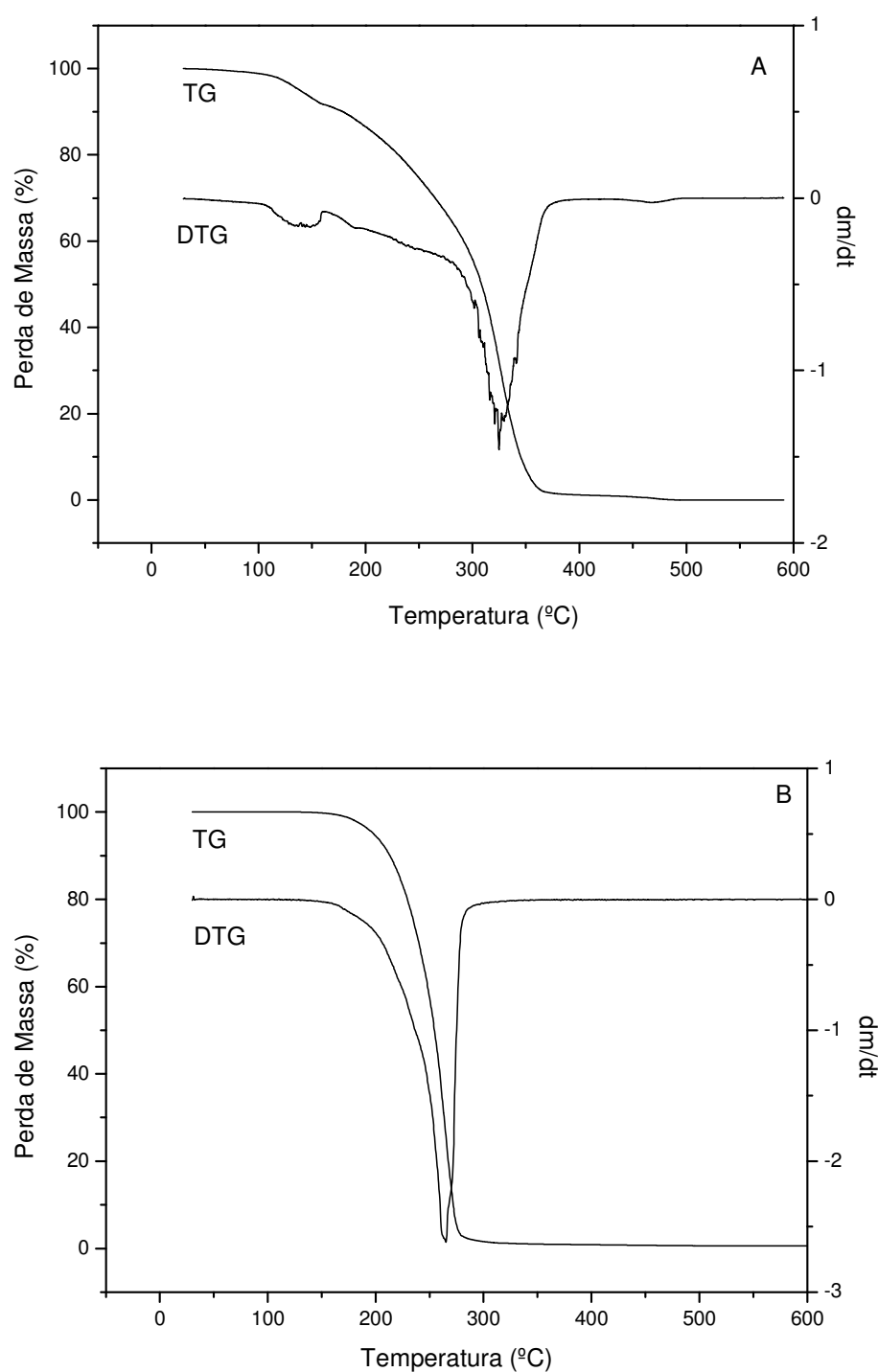


Figura 26 – Análise termogravimétrica e a derivada primeira da curva; (a) GLIAL e (b) DOP

### 5.6 Análise cromatográfica das águas de lavagem

Os cromatogramas das fases aquosas da partição água quente:clorofórmio, obtidas a partir das reações de acilação do planejamento

fatorial descrito na Tabela 5, estão apresentados nas Figuras 27, 28 e 29. Os cromatogramas mostram três picos com tempos de retenção muito próximos entre si (11,60; 12,33 e 13,07 min). O primeiro pico foi atribuído à contaminação do ácido láctico e os dois últimos referem-se ao ácido láctico (AL) e à glicerina (GLIC), respectivamente.

Segundo BROOKS (2004), o produto formado da esterificação entre a glicerina e o ácido láctico, catalisado por enzimas em condições diferentes das empregadas no presente documento, apresenta alta solubilidade em água. No entanto, os resultados experimentais obtidos para o produto GLIAL mostrou que este apresenta maior afinidade para com o solvente orgânico do que para com a água. Este fato sugere que está ocorrendo um aumento na massa molar do produto e, possivelmente, a formação simultânea de diferentes oligômeros de ácido láctico. Por outro lado, compostos de baixa massa molar, como o monolactoilglicerol e dímeros ou trímeros de ácido láctico, possuem características que determinam uma afinidade maior pela água do que pelo clorofórmio. Com isso, o aparecimento nos cromatogramas de um pequeno ombro em torno de 10,5 minutos pode ser parcialmente justificado, já que a análise foi realizada em coluna de troca iônica.

Percebe-se, também, através da análise dos cromatogramas, que os produtos das reações 4, 8 e os relativos ao ponto central apresentaram picos de glicerina de menor intensidade, não sendo possível quantificá-la e sugerindo, assim, que praticamente toda a glicerina reagiu. Por conseguinte, para as demais reações, foi verificado que não houve total derivatização da glicerina (Tabela 12). A quantificação da glicerina e do ácido láctico foi baseada na altura real das bandas de eluição, para contornar a baixa resolução obtida entre as mesmas.

Nas reações 4 e 8, para as quais ocorreu maior derivatização da glicerina, foi utilizado um maior tempo de reação (12 h) e uma maior temperatura (140°C) para diferentes proporções do agente acilante. Os resultados também demonstram que um consumo praticamente total da glicerina pode ser obtido em condições menos drásticas de tempo e de temperatura (reações no ponto central).



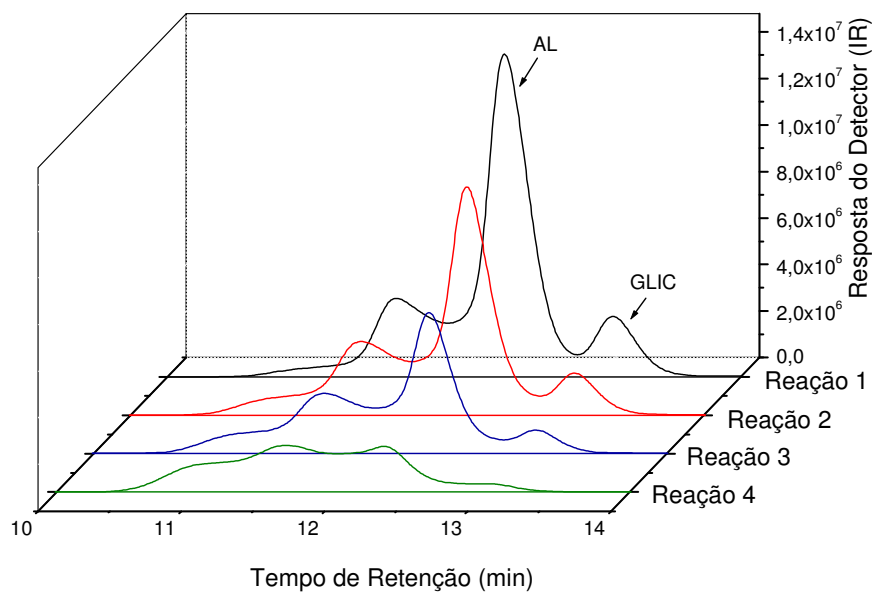


Figura 27 - Cromatograma da fase aquosa das reações de 1 a 4 (Glicerina + Ácido láctico), com detecção por refratometria diferencial, onde AL = ácido láctico e GLIC = glicerina

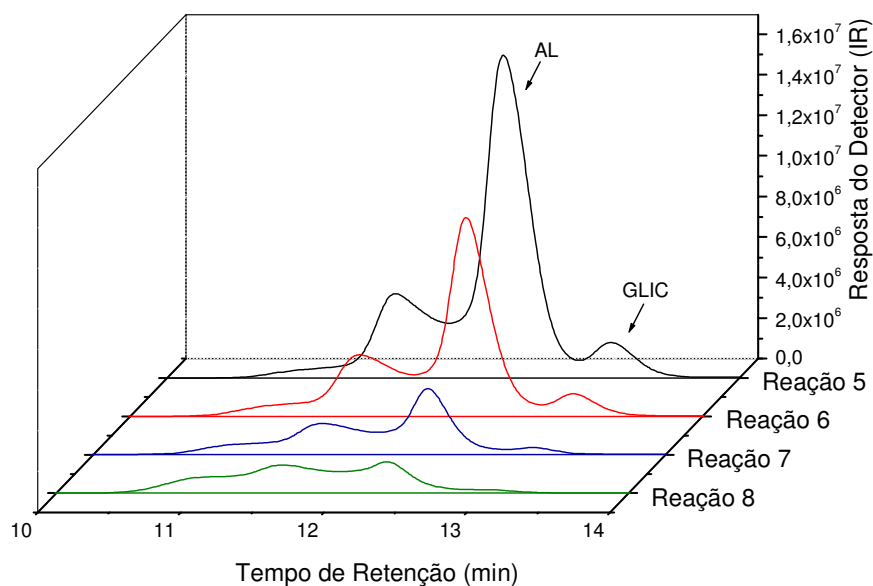


Figura 28 - Cromatograma da fase aquosa das reações de 5 a 8 (Glicerina + Ácido láctico), com detecção por refratometria diferencial, onde AL = ácido láctico e GLIC = glicerina

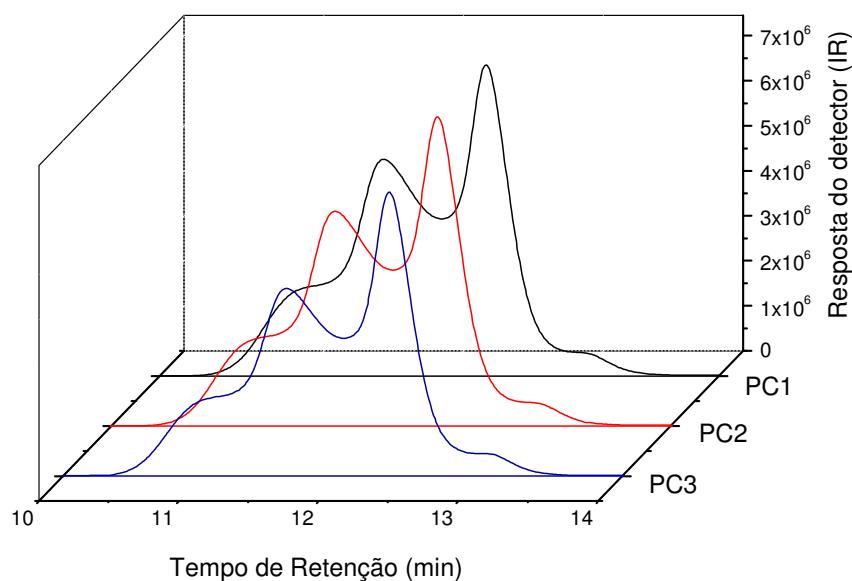


Figura 29 - Cromatograma da fase aquosa das reações dos pontos centrais (Glicerina + Ácido láctico), com detecção por refratometria diferencial

Tabela 12 – Quantificação do total de glicerina e de ácido láctico reagidos nas reações de acilação

Experimento	Glicerina reagida** (%)	Ácido láctico reagido** (%)
1	80,25	63,14
2	86,16	73,93
3	92,32	83,98
4	100	94,81
5	86,72	71,81
6	91,62	82,67
7	97,37	94,27
8	100	97,27
PC1	100	85,21
PC2	100	85,29
PC3	100	86,57
DPR*	0*	0,89%

DPR\* = desvio padrão relativo no ponto central do planejamento; \* zero ou muito pequeno; \*\* valores calculados em função da quantidade utilizada no meio

A Tabela 13 apresenta a influência das principais variáveis do processo sobre o total de glicerina e de ácido láctico reagidos, abordando tanto os efeitos principais quanto os decorrentes de interações secundárias e terciárias entre essas variáveis. A partir destes valores, foi possível observar que todos os efeitos

principais foram estatisticamente significativos, sendo que o efeito mais pronunciado foi a variável temperatura, em ambos os processos. Por outro lado, foi observado que os efeitos de segunda ordem e de terceira ordem não influenciaram no percentual de glicerina e ácido láctico reagidos, quando comparados com o desvio padrão do planejamento.

Tabela 13 – Efeitos calculados em pontos percentuais para os experimentos das reações de acilação descritas na Tabela 5

Efeito $2 \sum (E^+ + E^-)/N$	Glicerina DP = $\pm 0,00$	Ácido láctico DP = $\pm 0,76$
<i>Efeitos principais</i>		
Tempo (t)	5,28	8,87
Temperatura (T)	11,24	19,70
Glicerina/Ácido láctico (P)	4,25	7,54
<i>Interação de 2 fatores</i>		
t x T	-0,13	-1,96
t x P	-1,52	-1,94
T x P	-1,72	-1,17
<i>Interação de 3 fatores</i>		
t x T x P	-1,01	-1,98

$E^+$  = efeito dos níveis positivos;  $E^-$  = efeito dos níveis negativos; N = números de experimentos; DP = desvio-padrão

Em função do total da glicerina reagida nas reações relativas ao ponto central ser praticamente completa, a avaliação do desvio do seu efeito é extremamente dificultada. Para tentar avaliar o referido parâmetro, foram utilizados os seus efeitos de segunda e terceira ordem, os quais foram considerados como flutuações aleatórias inerentes ao processo. Nesta avaliação, calcula-se a média dos efeitos ao quadrado, o que representa a estimativa da variância do efeito (BARROS, SCARMINIO e BRUNS, 2007). Portanto,

$$V(\text{efeito}) = (-0,13)^2 + (-1,52)^2 + (-1,72)^2 + (-1,01)^2 / 4$$

$$V(\text{efeito}) = 1,57$$

e a raiz quadrada desta variância fornece a estimativa do desvio padrão, sendo este igual a  $s = 1,25$ .

Logo, o valor obtido é a estimativa para o erro padrão de um efeito, ou seja, a estimativa para o desvio padrão do total de glicerina reagida, visto que o mesmo apresentou um valor próximo ou igual a zero. Contudo, quando assumimos o

valor do desvio padrão para o total de glicerina reagida como sendo igual a 1,25, é possível verificar que apenas os efeitos principais foram estatisticamente significativos.

### 5.7 Avaliação das melhores condições de reação

A avaliação das melhores condições de reação foi obtida com base nos valores do total de glicerina reagida, no índice de carboxila e no rendimento das reações. Primeiramente, foi levado em consideração o total de glicerina reagida, visto que esse valor é indicativo de seletividade para a formação de mono, di e triacilgliceróis. Assim, pela análise da Tabela 12, foi verificado que os experimentos 4, 8 e os relativos ao ponto central apresentaram 100% de glicerina reagida, sendo esses preliminarmente selecionados como ideais. Posteriormente, partiu-se para os valores de índice de acidez (vide Tabela 9). O índice de acidez para os produtos dessas reações apresentaram valores de 35,1; 50,1 e uma média de 33,07 mg de  $\text{KOH} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente. Com base nesses resultados, a reação 8 foi descartada, visto que o aumento no número de carboxilas acarreta diminuição na compatibilidade de plastificantes com PVC e que a presença de acidez nas amostras de GLIAL denota a existência de ácidos carboxílicos não esterificados que estariam associados à presença de oligômeros de ácido láctico. Entre as reações 4 e as relativas ao ponto central, foi levado em consideração o rendimento das mesmas, sendo que o valor obtido para a reação 4 foi de 106% enquanto que o rendimento médio obtido para as reações no ponto central foi de 127%. Estes resultados indicam que está ocorrendo a formação de oligômeros de ácido láctico. Assim, se levarmos em consideração que o produto desejável é aquele que apresenta aspecto transparente e com baixo índice de acidez, verifica-se que o produto do experimento 4 atende a estes pré-requisitos, sem deixar de considerar o fato da glicerina ter sido totalmente consumida.

### 5.8 Determinação do perfil dos produtos por cromatografia de exclusão por tamanho

A cromatografia de exclusão por tamanho foi utilizada para determinar o perfil de distribuição de massas molares dos produtos das reações de acilação. No entanto, estas análises foram realizadas apenas para os produtos oriundos

das reações realizadas a 140°C (vide Tabela 5). Assim, quatro produtos do planejamento fatorial, decorrentes dos experimentos realizados nesta temperatura, foram analisados para avaliar como as variações do tempo e da proporção de glicerina/ácido láctico influenciaram o perfil cromatográfico dos produtos. Os resultados destas análises encontram-se dispostos na Figura 30.

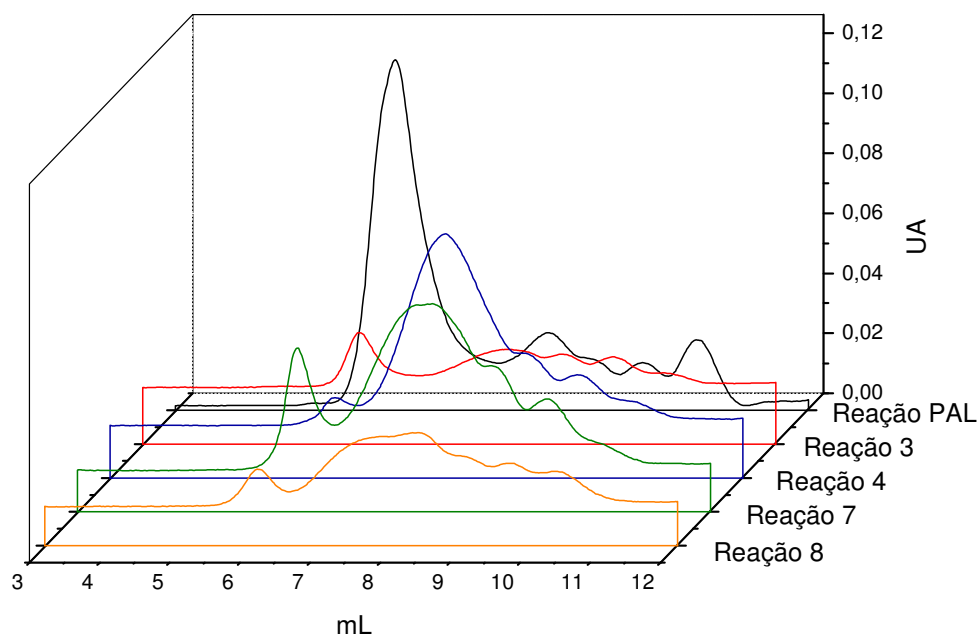


Figura 30 – Cromatogramas de SEC para os produtos das reações utilizando a temperatura de 140°C

Apesar do bom ajuste obtido na curva de calibração, construída com padrões monodispersos de poliestireno, a técnica de cromatografia de exclusão por tamanho forneceu valores irreais de massa molar que não puderam ser associados aos produtos das reações. Por esta razão, os resultados obtidos foram analisados apenas em relação ao perfil cromatográfico dos produtos em estudo.

Na análise do perfil cromatográfico do produto da reação 3 (vide Tabela 5), foi observado um pico próximo ao limite de exclusão (Figura 30), que foi atribuído à presença de poli(ácido láctico) com volume de eluição de 6,074 mL. No entanto, tal atribuição só foi possível pela síntese do poli(ácido láctico), na ausência de glicerina, empregando as mesmas condições da reação 4. A Figura 30 apresenta

o perfil cromatográfico do produto obtido, nitidamente eluído no volume de exclusão do sistema cromatográfico.

A Figura 30 também revela a presença de picos com volumes de eluição próximos ao volume de inclusão, que foram atribuídos à formação de oligômeros de poli(ácido láctico) a exemplo do que ocorrera com a reação de síntese do homopolímero, na ausência de glicerina. Por outro lado, a presença de um pico com volume de eluição de 8,181 mL, majoritário no perfil do produto da reação 3, parece estar relacionado com os derivados acilados da glicerina, provavelmente envolvendo mono-, di- e trilactoilgliceróis. O aumento no tempo de reação (experimento 4) gerou um deslocamento desta banda de eluição para regiões de maior massa molar, caracterizadas por menores volumes de eluição. No entanto, nestas condições, não foi observada nenhuma evidência de aumento na massa molar dos homopolímeros de ácido láctico, mesmo porque tal eluição ocorrera próximo ao volume de exclusão. Desta forma, pode-se concluir que o aumento do tempo de reação, na temperatura de 140°C e sob proporção glicerina/ácido láctico de 1:6, favoreceu a formação dos compostos de lactoilgliceróis relativamente isentos de homopolímeros de poli(ácido láctico) de alta massa molar.

A análise do produto da reação 7 (vide Tabela 5) também evidenciou a presença de pico com volume de eluição próximo a 6 mL, já atribuído à formação de poli(ácido láctico), além da presença dos compostos de interesse (lactoilgliceróis com volume de eluição de 8,045 mL) e de oligômeros de ácido láctico, cuja eluição foi próxima ao volume de inclusão da coluna. Neste caso, o aumento no tempo de reação (experimento 8) gerou um produto semelhante ao da reação 7, entretanto, na presença de uma quantidade maior de oligômeros de ácido láctico, evidenciado pelos deslocamentos observados no volume de eluição. Contudo, com o uso de maiores tempos de reação, na temperatura de 140°C e com proporção glicerina/ácido láctico de 1:9, foi verificado um aumento na massa molar do produto e uma formação ainda mais expressiva de oligômeros de ácido láctico.

Em suma, pode-se verificar, por cromatografia de exclusão por tamanho, que a reação realizada em 140°C por 12 h, na proporção glicerina/ácido láctico de 1:6 (experimento 4), forneceu a maior proporção dos compostos de interesse, sendo esta reação selecionada como ideal de acordo com a decisão tomada no item anterior (vide 5.7).

## 5.9 Síntese e caracterização do GLIALAC

Com o objetivo de minimizar o índice de hidroxila presente no produto GLIAL, o produto da reação 4 foi esterificado com anidrido acético. Esse reagente age como terminador, bloqueando as hidroxilas terminais, diminuindo consideravelmente o índice de hidroxila e provocando alterações no índice de carboxila.

A Tabela 14 mostra as variações nos índices de carboxila e de hidroxila, antes e após a reação com o anidrido acético. Conforme pode ser visto, a adição de anidrido acético ao GLIAL provocou alterações significativas nos valores de carboxila e de hidroxila, sendo esta última a mais acentuada. A estrutura do produto GLIALAC foi então confirmada por espectrometria na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear, como descrito a seguir.

Tabela 14 – Índices de carboxila e hidroxila obtidos para o produto GLIALAC

Índice (mg de KOH·g <sup>-1</sup> )	GLIAL	GLIALAC
Carboxila	37,09 ± 1,96	29,60 ± 2,71
Hidroxila	36,95 ± 8,41	10,09 ± 3,52

O espectro no infravermelho do produto GLIALAC está ilustrado na Figura 31. Em primeiro lugar, foi observada a diminuição significativa da banda característica de OH em torno de 3500 cm<sup>-1</sup>, resultado que está, de acordo com o valor obtido para o índice de hidroxilas, visto que este foi consideravelmente diminuído. As demais bandas são coincidentes, diferindo apenas na intensidade. Em 2993 cm<sup>-1</sup> e 2947 cm<sup>-1</sup>, as absorções são relativas às deformações axiais assimétrica e simétrica no grupo CH<sub>2</sub>, respectivamente. A deformação axial do grupo carbonila de ésteres aparece em 1749 cm<sup>-1</sup>, enquanto que a deformação axial do grupo C-O, de ésteres alifáticos, encontra-se em 1186 cm<sup>-1</sup>. A vibração de deformação angular simétrica (δ<sub>s</sub> CH<sub>3</sub>), em 1375 cm<sup>-1</sup>, aparece mais intensa, como era de se esperar em função da reação de acetilação.

Os espectros de RMN <sup>1</sup>H (Figura 33) e de RMN <sup>13</sup>C (Figura 34) apresentaram os mesmos assinalamentos do composto GLIAL, indicativos da presença do mero do poli(ácido láctico) e da glicerina acilada, além do aparecimento de um novo sinal. Foi verificado, no espectro de RMN <sup>1</sup>H, o aparecimento de um singlete em 2,13 ppm referente aos hidrogênios metila H-7

com correspondente sinal no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em 16 ppm (7, Figura 32). Também foi verificado que o sinal em torno de 3,0 ppm, correspondente aos hidrogênios ligados diretamente ao oxigênio, apresentou-se mais estreito, indicando que as hidroxilas terminais reagiram com o composto de anidrido acético.

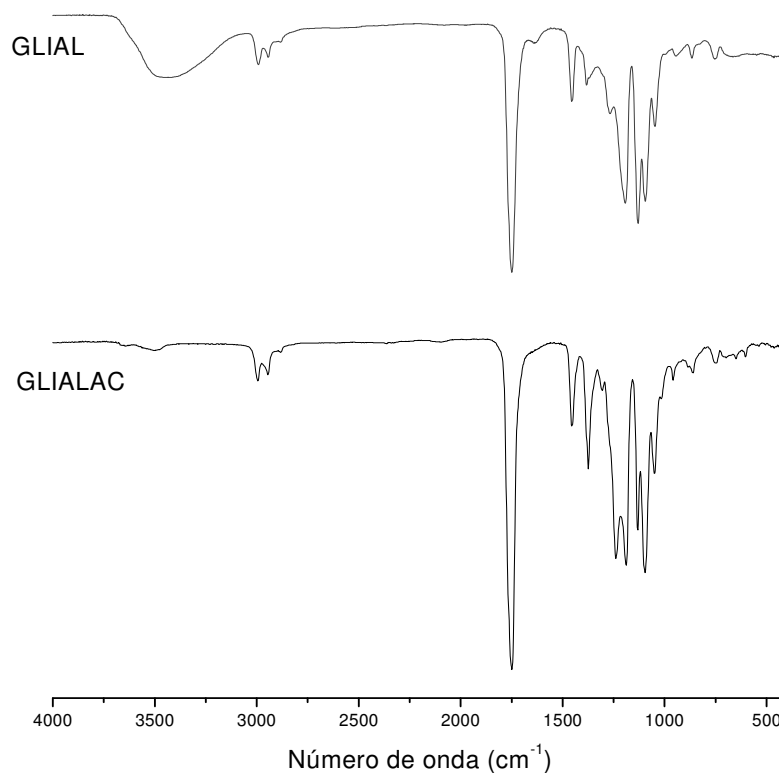


Figura 31 – Espectro de FTIR da amostra GLIAL (glicerina + ácido láctico) e GLIALAC (GLIAL + anidrido acético)

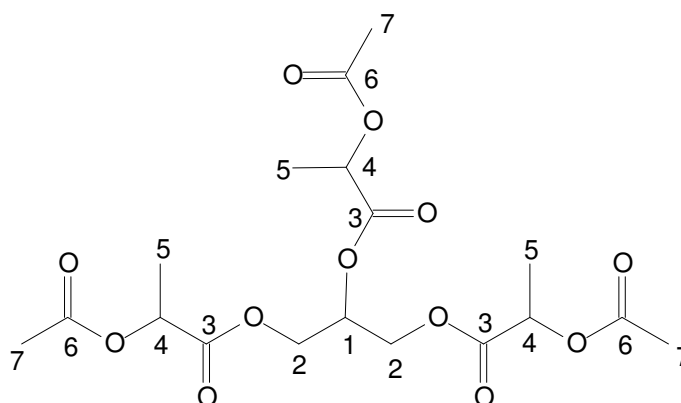


Figura 32 – Estrutura do GLIALAC



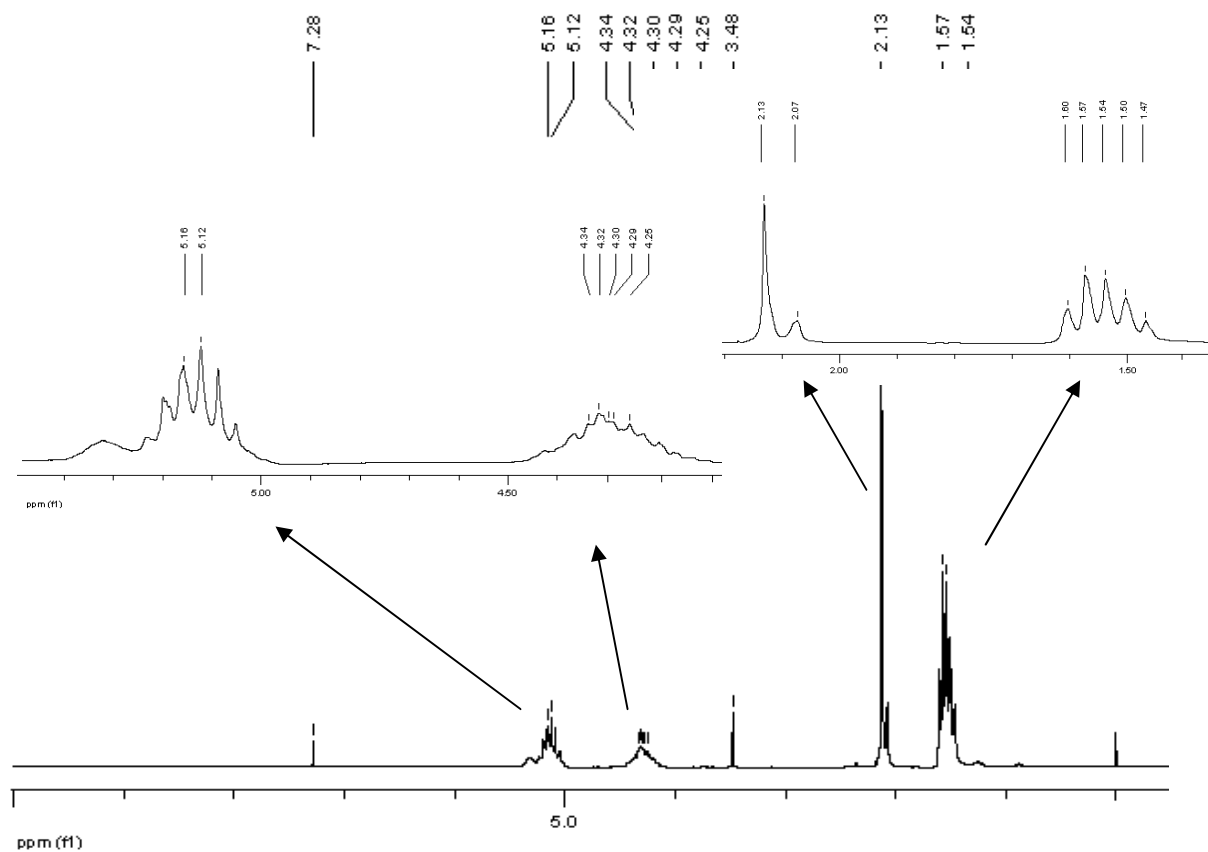


Figura 33 – Espectro RMN  $^1\text{H}$  do produto GLIALAC

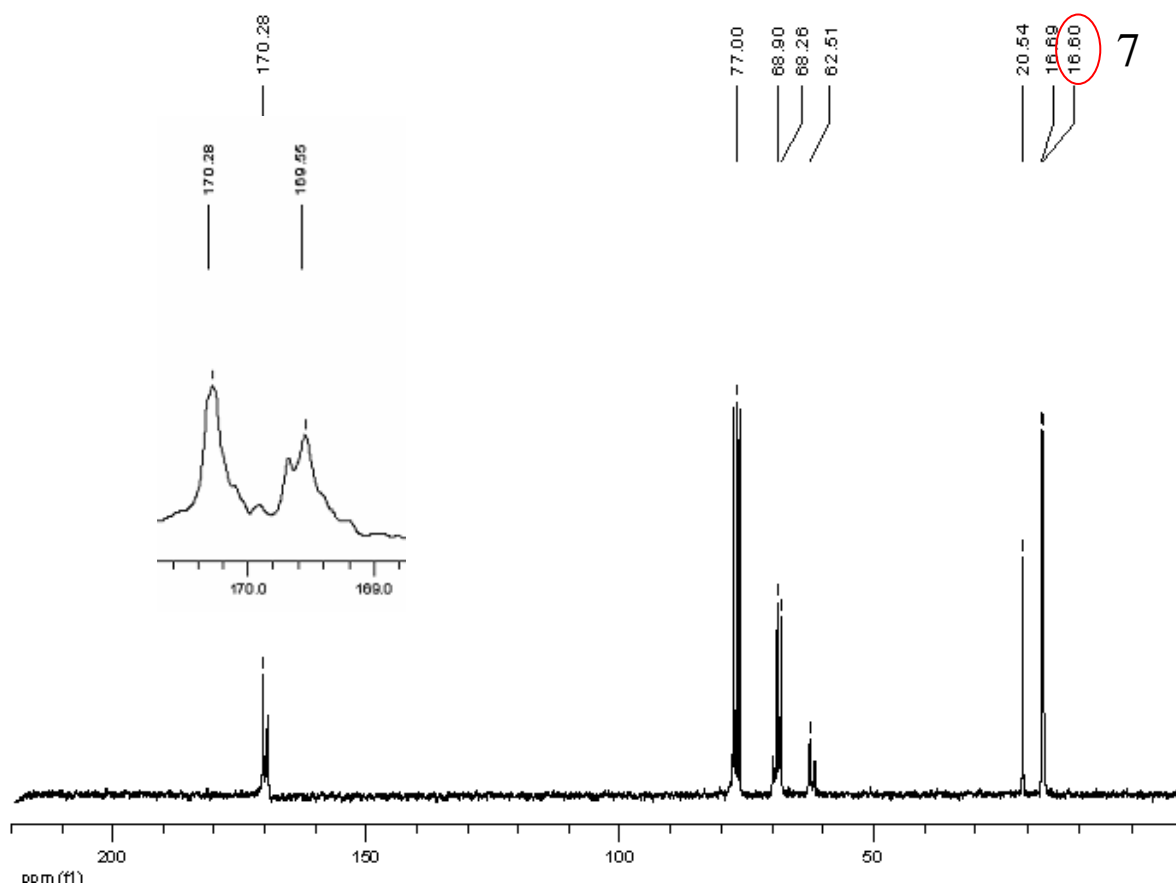


Figura 34 – Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do produto GLIALAC

Dando continuidade à caracterização, o produto GLIALAC foi analisado quanto à sua massa molar e estabilidade térmica. No entanto, é necessário lembrar que não foi possível determinar a massa molar absoluta dos produtos de reação. Entretanto, a análise por SEC forneceu informações importantes na distribuição da massa molar desses compostos, sendo que o resultado para o produto GLIALAC encontra-se na Figura 35.

Na análise do perfil cromatográfico do produto GLIALAC, foi verificado a presença de um pico atribuído a formação de poli(ácido láctico), com volume de eluição próximo a 6,1 mL, e a presença de compostos de lactoilgliceróis com aumento na massa molar, evidenciada pelo deslocamento no volume de eluição (7,6 mL) quando comparado ao produto GLIAL (7,8 mL) confirmando a esterificação do produto GLIAL e formação do produto GLIALAC. Verifica-se, ainda, a presença de um pico com volume de eluição próximo a 10,4 mL, que foi atribuído a uma possível contaminação da amostra.

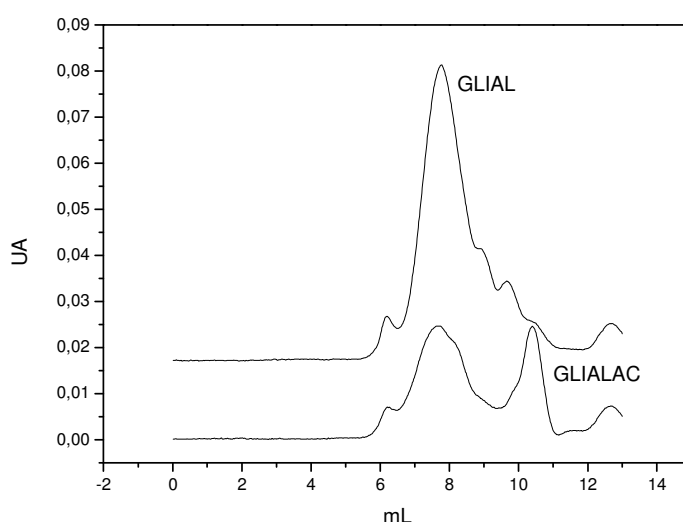


Figura 35 – Cromatogramas de SEC para os produtos GLIAL e GLIALAC

A Figura 36 apresenta a análise termogravimétrica do produto GLIALAC e a Figura 37 ilustra a derivada primeira da curva, realizada em atmosfera oxidativa. O processo de decomposição apresenta temperatura inicial de perda de massa próximo de 150°C, e a curva apresenta duas etapas distintas. A primeira, entre 140°C e 200°C, foi devida, provavelmente, à degradação térmica da glicerina, enquanto que a segunda etapa, entre 240 e 410°C, foi atribuída à decomposição das cadeias dos homopolímeros de ácido láctico, sendo que a velocidade máxima

de degradação do material ocorreu na temperatura de 350°C. Esses resultados foram confirmados observando-se o gráfico de DTG da Figura 37.

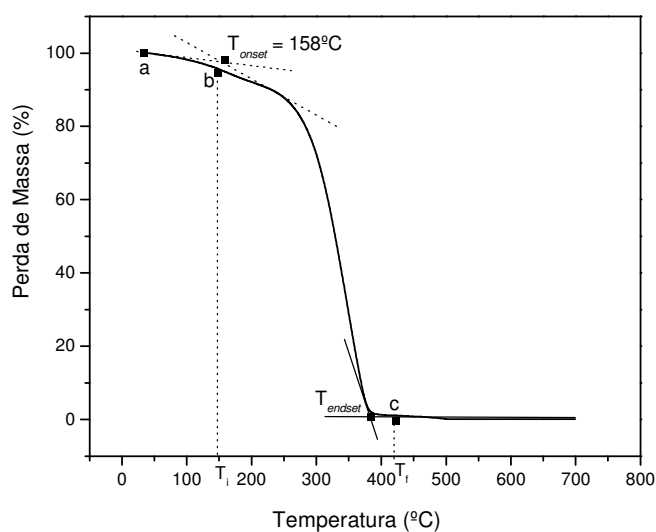


Figura 36 – Análise termogravimétrica do produto GLIALAC para a determinação das temperaturas inicial e final de perda de massa

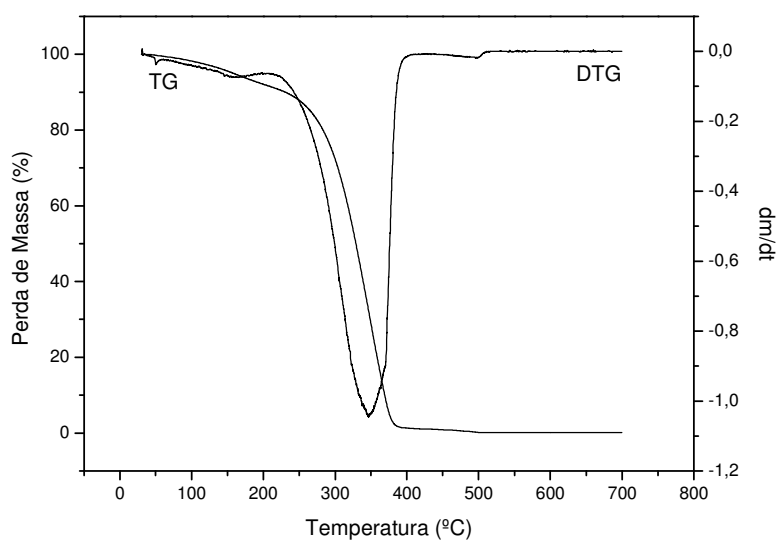


Figura 37 – Análise termogravimétrica e a derivada primeira da curva do produto GLIALAC

Os dados de perda de massa, obtidos por TGA, permitiram indicar que a estabilidade térmica desse material é maior quando comparada ao produto GLIAL, necessitando de mais energia para se decompor.

### 5.10 Análise do precipitado branco obtido no meio reacional

Durante as reações, foi observada a formação de um precipitado branco, que se apresentou insolúvel em água e em solventes orgânicos usuais, polares e apolares. Tal precipitado foi então purificado e analisado por FTIR. A Figura 38 mostra o espectro de FTIR deste precipitado, sendo possível identificar algumas bandas características do composto, sugerindo tratar-se de material orgânico. O espectro obtido revelou as bandas em  $3419\text{ cm}^{-1}$ , referente aos estiramentos O-H, e de  $2974$  a  $2833\text{ cm}^{-1}$ , referentes aos estiramentos de C-H alifático. A presença de duas bandas em  $1548$  e  $1411\text{ cm}^{-1}$  é indicativa de grupo carboxilato, sendo a primeira banda mais intensa referente à deformação axial assimétrica e a outra, mais fraca, referente à deformação axial simétrica. O aparecimento de bandas em torno de  $1456$  e  $1361\text{ cm}^{-1}$  são provenientes das deformações C-H e as bandas em torno de  $700$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  e em  $439\text{ cm}^{-1}$  são devidas, provavelmente, à deformação axial da ligação Sn-O. Tais atribuições demonstram claramente que o catalisador sofreu profundas alterações químicas após a reação e que parte dos ésteres formados permaneceu adsorvida na superfície do precipitado branco.

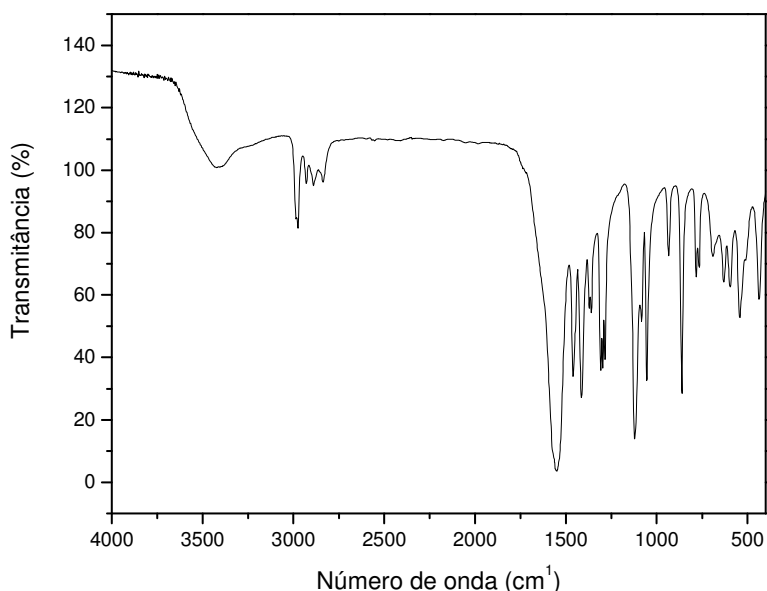


Figura 38 – Espectro da região do infravermelho do precipitado branco

Na tentativa de verificar se o precipitado branco proveniente das reações de acilação possuía alguma atividade catalítica, para um futuro estudo de reciclabilidade de catalisador, fez-se uma reação de acilação entre a glicerina e o

ácido láctico empregando o precipitado como catalisador, nas mesmas condições experimentais da reação 4 (vide Tabela 5). A massa obtida para o precipitado foi 22,30% maior que a inicial utilizada para a reação e o rendimento da reação foi de apenas 20,96%, valor este inferior ao obtido para a reação com o catalisador octanoato de estanho (106%).

Estes experimentos demonstraram que o precipitado branco, isolado do meio onde a reação de acilação foi realizada, não apresentou um efeito catalítico pronunciado após a sua recuperação e reuso. Desta forma, a caracterização de sua estrutura química passou a ser de menor importância para os objetivos deste trabalho e foi abandonada.

#### 5.11 Preparação de filmes a partir dos derivados acilados da glicerina

Os filmes obtidos pela técnica de “*casting*”, conforme descrito na parte experimental do presente documento (item 4.6), foram submetidos à observação visual, visto que a transparência ótica também pode ser um indicador de incompatibilidade entre sistemas bifásicos (ZAWADZKI, 1989). Os resultados preliminares e a composição dos filmes são mostrados na Tabela 15.

Todas as composições com a matriz de poli(cloreto de vinila) (PVC), em que apenas o DOP foi utilizado como plastificante, apresentaram-se como filmes límpidos e cada vez mais flexíveis com o aumento do teor de DOP na formulação. Para as composições GLIAL, foi observado que, para as formulações utilizando até 5% de GLIAL, os filmes apresentaram aspecto rígido e transparente. Entretanto, com o emprego de maiores quantidade do produto (até, no máximo, 15%) foram obtidos filmes menos rígidos e opacos, o que sugeriu um menor potencial plastificante dos produtos frente à matriz de PVC, quando comparado ao plastificante convencional (DOP). A opacidade (efeito observado macroscopicamente nos filmes usando um percentual de GLIAL superior a 5%) pode ter sido decorrente de uma separação de fases microscópica. Por outro lado, é importante ressaltar que não foi observado o fenômeno de exsudação do plastificante. No entanto, com a incorporação de 20% de GLIAL, este fenômeno foi observado, significando que o limite de compatibilidade havia sido ultrapassado.

Tabela 15 – Características observadas para os filmes de PVC e PHBV plastificados ou não com diferentes teores dos plastificantes em estudo

Filmes	Matriz polimérica + (%) Plastificante	Características do filme obtido	
		Aparência	Aspecto
PVC + GLIAL			
01	1,25	Transparente	Rígido
02	2,5	Transparente	Rígido
03	5	Transparente	Rígido
04	7,5	Opaco	Rígido
05	10	Opaco	Flexível
06	15	Opaco	Flexível
07	20*	Opaco	Flexível
08	25*	Opaco	Flexível
PVC + GLIALAC			
09	5	Transparente	Flexível
10	10	Transparente	Flexível
11	15	Transparente	Flexível
12	20	Transparente	Flexível
13	25*	Opaco	Flexível
14	50*	Opaco	Flexível
PVC + DOP			
15	5	Transparente	Flexível
16	10	Transparente	Flexível
17	15	Transparente	Flexível
18	20	Transparente	Flexível
PVC + 3% DOP + GLIALAC			
19	7	Transparente	Flexível
20	12	Transparente	Flexível
21	17	Transparente	Flexível
22	20	Transparente	Flexível
PHBV + GLIAL			
23	10	Amarelado	Flexível
24	30	Amarelado	Flexível
25	50	Amarelado	Flexível
26	70	Amarelado	Flexível
27	90*	Amarelado	Flexível

\*Os filmes obtidos nessas composições apresentaram o fenômeno da exsudação

Para as composições com o plastificante GLIALAC, foram produzidos filmes muito mais transparentes e flexíveis, quando comparados com os filmes GLIAL, até a incorporação de 20% deste plastificante. Com 25% do aditivo, o filme obtido começou a apresentar indícios de turvação e exsudação, sugerindo que o limite de compatibilidade havia sido ultrapassado. Como foi verificada a limitada compatibilidade dos produtos GLIAL e GLIALAC com a matriz polimérica de PVC, este último foi utilizado em composição com o DOP, que foi empregado na concentração de 3%. A princípio, o GLIALAC seria empregado nessas composições na categoria de plastificante secundário, entretanto, a concentração

limite de DOP foi estipulada de acordo com a Resolução No.105, 19/05/1999 da ANVISA, que determina o uso de no máximo 3% de DOP em filmes de embalagens de alimentos que possuem concentração de gordura acima de 5% (ANVISA, 1999). Em geral, as composições com DOP e GLIALAC forneceram filmes transparentes e com boa flexibilidade, cuja aparência pode ser visualizada na Figura 39.

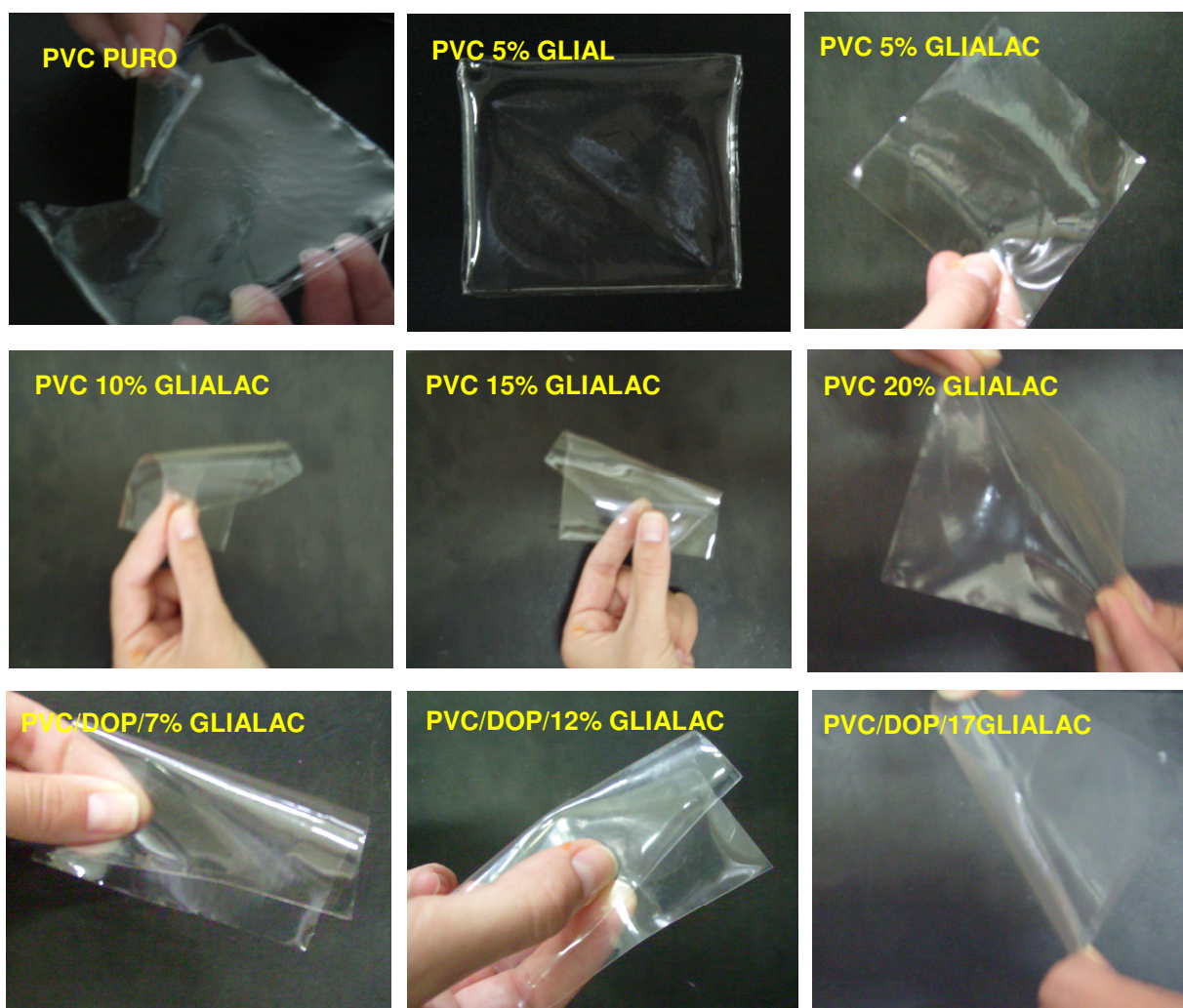


Figura 39 – Fotos dos filmes de PVC puro e plastificado

Para filmes de GLIAL com a matriz de poli (3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato), PHBV, foi possível obter filmes com 10, 30, 50, 70 e 90% de GLIAL no PHBV. De maneira geral, foi observado um aspecto levemente amarelado e turvo, mas com boa flexibilidade. Comparativamente, os filmes apresentaram-se mais flexíveis do que aqueles obtidos com PHBV puro, os quais são rígidos, quebradiços e de difícil processabilidade. A tonalidade levemente amarelada dos filmes é, aparentemente, inerente do próprio polímero puro, PHBV,



cujos filmes também se mostraram amarelados. A composição de PHBV com 90% do plastificante GLIAL apresentou indícios de separação de fases, com isso não foram testadas formulações superiores a esta. As ilustrações dos filmes de PHBV encontram-se registradas na Figura 40.

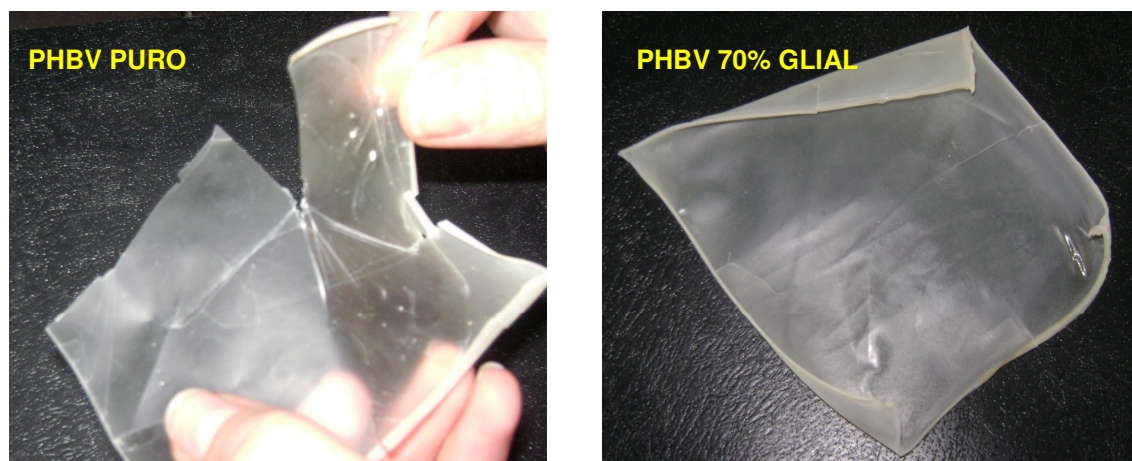


Figura 40 – Fotos dos filmes de PHBV puro e plastificado com 70% de GLIAL

## 5.12 Avaliação do efeito plastificante

### 5.12.1 Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial – DSC

#### 5.12.1.1 Composição com a matriz polimérica de PVC

Está bem estabelecido na literatura que o aumento da concentração de plastificantes no PVC diminui a sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que geralmente ocorre a 80°C no PVC não plastificado, podendo chegar, por exemplo, a -30°C com a adição de 50% de ftalato de dioctila (DOP) (m/m) (RAHMAN e BRAZEL, 2004; CANEVAROLO JR., 2002). A diminuição da temperatura de transição vítrea diminui porque os plastificantes atuam entre as cadeias poliméricas afastando-as umas das outras, reduzindo as forças de atração intermolecular secundárias e aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as. Esta lubrificação molecular diminui o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia e conseqüentemente, reduz a temperatura de transição vítrea do polímero (YOSHIGA, TOFFOLI e WIEBECK, 2004).

A Tabela 16 resume os valores de  $T_g$  determinados para as formulações de PVC com os plastificantes DOP, GLIALAC e o uso concomitante desses dois plastificantes, bem como a  $T_g$  obtida na literatura, para o PVC puro.



Tabela 16 – Valores de temperatura de transição vítrea, Tg, para o PVC puro e para as formulações com diferentes teores de plastificante

Amostras	Plastificante	Quantidade (%)	Tg (°C)
01	Puro	zero	80 a 87*
02	DOP	10	29,0
03	DOP	20	22,8
04	GLIALAC	10	36,4
05	GLIALAC	20	34,1
06	DOP/GLIALAC	3/7	36,1
07	DOP/GLIALAC	3/17	33,7

\* CANEVAROLO JR., 2002; RAHMAN e BRAZEL, 2004

Comparando os valores determinados para as Tgs das formulações de PVC plastificado com o valor da Tg do PVC puro, foi verificado um abaixamento nos valores com a incorporação do plastificante. Esses resultados confirmam o efeito da plastificação. O menor valor de Tg, observado para as composições de PVC com DOP em relação as composições de PVC com GLIALAC, se deve, provavelmente, à melhor compatibilidade daquele com a matriz, que irá exercer uma plastificação mais efetiva.

As formulações de PVC com o uso concomitante de DOP e GLIALAC não apresentaram diferenças significativas quando em comparação com as formulações com GLIALAC, sugerindo que o uso do DOP não é essencial para estas composições; entretanto, é necessário salientar que a porcentagem de DOP utilizada foi de apenas 3%, valor este estipulado de acordo com a Resolução no. 105, 19/05/1999 da ANVISA. Contudo, é provável que, em porcentagens maiores de DOP, ocorra uma maior diminuição na temperatura de transição vítrea das formulações. Dessa forma, pode-se sugerir o uso do GLIALAC como plastificante secundário, sendo possível o uso com maiores porcentagens de DOP adicionadas em formulações direcionadas a outros setores industriais. Os termogramas de todos os filmes encontram-se no Anexo 1 deste documento.

#### 5.12.1.2 Composição com a matriz polimérica de PHBV

A Tabela 17 mostra os dados obtidos a partir das análises de DSC para as amostras de PHBV, plastificadas ou não com diferentes teores de GLIAL.

A análise por DSC revelou um valor para a Tg do PHBV puro como sendo igual a -10,1°C, valor este dentro do esperado já que é mencionado, na literatura,

um valor de 2 a  $-8^{\circ}\text{C}$  para a  $T_g$  do PHBV (LI *et al.*, 2008; ALMEIDA, 2005; CHOI e PARK, 2004).

Tabela 17 – Valores de temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , para o PHBV puro e para as formulações com diferentes teores do plastificante GLIAL

Amostras	Plastificante	Quantidade (%)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
01	Puro	zero	-10,1
02	GLIAL	30	-19,0
03	GLIAL	50	-19,9
04	GLIAL	70	-15,5

Através da análise da Tabela 17, verifica-se, ainda, que a presença do GLIAL promoveu uma diminuição na  $T_g$  do polímero. Esta diminuição é atribuída ao aumento do volume livre do sistema devido à adição do plastificante, aumentando a mobilidade das cadeias. Para as formulações com 30 e 50% de GLIAL, foi verificada uma diminuição na  $T_g$  com o aumento do teor de plastificante; entretanto, essa diminuição foi relativamente pequena. Para a composição contendo 70% do plastificante GLIAL, foi observado um maior valor na  $T_g$  ( $-15,5^{\circ}\text{C}$ ) quando em comparação com as demais composições, devido, provavelmente à segregação ou exsudação do plastificante do PHBV quando o material esteve sob aquecimento durante o experimento. Em resumo, a excessiva concentração do plastificante GLIAL nos filmes de PHBV não confere melhores propriedades plastificantes ao polímero quando este está sujeito a altas temperaturas, não sendo recomendado o seu uso em concentrações maiores de 50%. Os termogramas de todos os filmes encontram-se no Anexo 2 deste documento.

### 5.12.2 Caracterização Mecânica

#### 5.12.2.1 Composição com a matriz polimérica de PVC

A plastificação altera substancialmente todas as propriedades mecânicas dos polímeros, as quais podem ser avaliadas pelo módulo de Young, pela deformação e pela resistência à tração (RABELLO, 2000). Em geral, verificou-se um aumento no alongamento e diminuição na resistência à tração e no módulo elástico.

As figuras a seguir ilustram as curvas de tensão-deformação obtidas para o PVC com diferentes teores dos plastificantes em estudo. O PVC puro é rígido,

possuindo alto módulo de Young e baixa deformação (ou alongamento), mas com a incorporação do plastificante (DOP), torna-se flexível como visualmente demonstrado no gráfico da Figura 41 (diminui o módulo de Young e aumenta o alongamento). Os resultados demonstraram que a deformação foi ligeiramente maior quanto maior a porcentagem de plastificante DOP, sendo que a curva tensão-deformação para essas formulações apresentaram comportamento elástico. Esses resultados são concordantes com os encontrados por YU e SELVADURAI (2005).

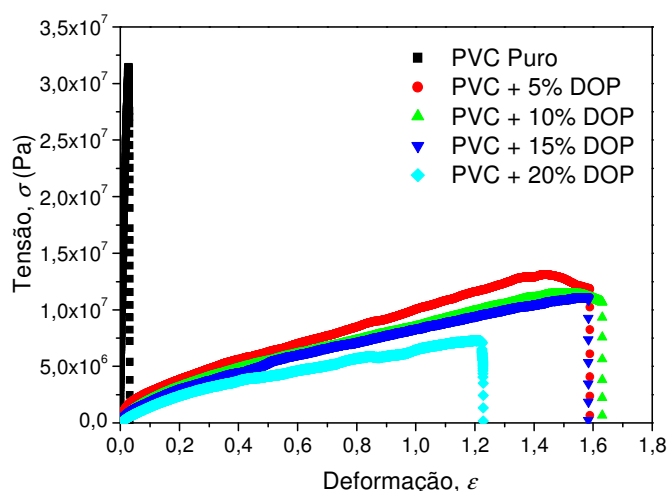


Figura 41 – Variação da tensão vs. deformação do PVC com diferentes porcentagens de DOP

A Figura 42 exibe as curvas de tensão-deformação para as composições de PVC com o plastificante GLIAL desenvolvido neste trabalho. Os resultados do PVC puro e da composição contendo 5% de plastificante são típicos de materiais frágeis, em que a fratura ocorreu quando o material se deformou elasticamente. O comportamento tensão-deformação para as formulações contendo 10 e 15% de plastificante são típicos de materiais plásticos, onde a deformação inicial é elástica, a qual é seguida pelo escoamento e por uma região de deformação plástica. Ainda, pela análise dessas curvas, verificou-se que o filme de PVC, plastificado com 15% de GLIAL, sofreu uma maior deformação plástica em comparação com os demais.

A Figura 43 ilustra as curvas de tensão-deformação para os filmes de PVC plastificado com GLIALAC e a Figura 44 ilustra as curvas de tensão-deformação para os filmes de PVC plastificado com DOP + GLIALAC. Conforme verificado na

Figura 43, a composição de PVC com 5% de GLIALAC demonstrou comportamento frágil, com alto módulo de Young, enquanto que as demais formulações apresentaram comportamento plástico. Ainda, pela análise dessas curvas, verificou-se que o filme de PVC plastificado com 20% de GLIALAC sofreu uma maior deformação plástica, evidenciando uma maior flexibilidade conforme o esperado. As curvas observadas para o PVC, em composições conjuntas com DOP e GLIALAC (Figura 44), também evidenciaram um comportamento típico de materiais plásticos.

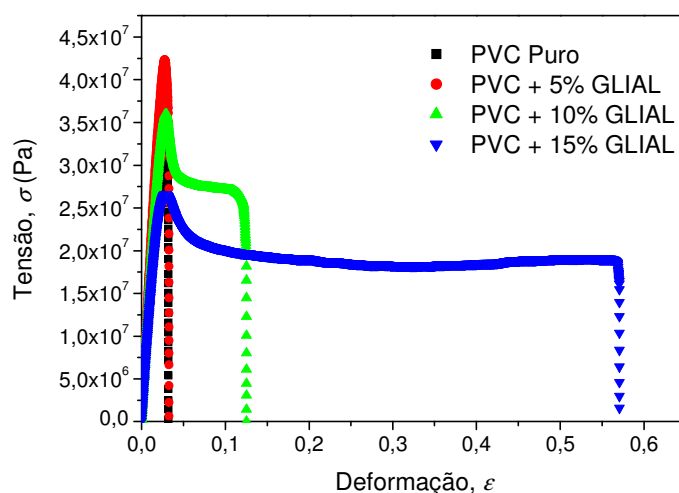


Figura 42 – Variação da tensão vs. deformação do PVC com diferentes percentagens de GLIAL

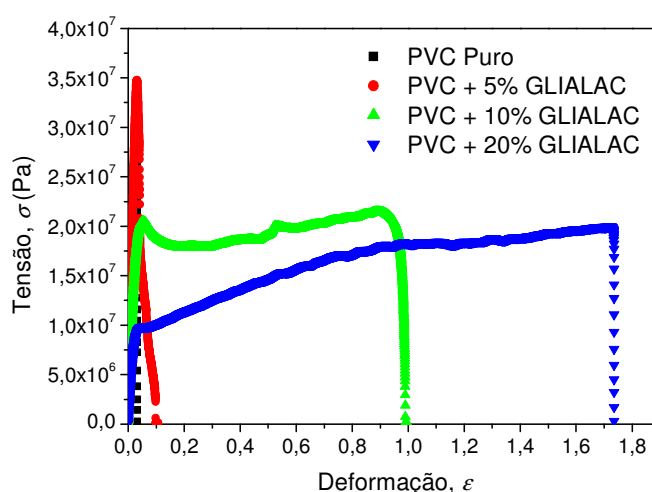


Figura 43 – Variação da tensão vs. deformação do PVC com diferentes percentagens de GLIALAC

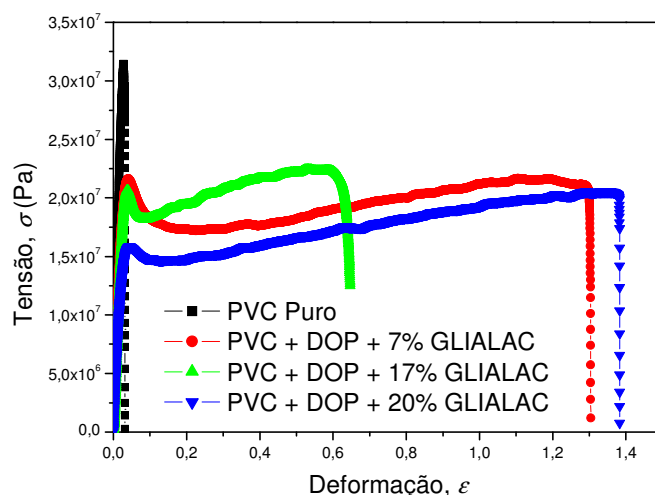


Figura 44 – Variação da tensão vs. deformação do PVC com diferentes porcentagens de DOP + GLIALAC

Para melhor ilustração, a Tabela 18 mostra os resultados das médias de deformação máxima (%) dos corpos de prova para os filmes de PVC com a utilização dos plastificantes DOP, GLIAL, GLIALAC nas porcentagens de 0, 5, 10, 15 e 20% (m/m), bem como as composições de PVC com 3% de DOP aplicado concomitantemente com GLIALAC nas porcentagens de 7, 17 e 20% (m/m). A Figura 45 apresenta o perfil da deformação máxima para as composições mencionadas.

Tabela 18 - Valores das médias de deformação máxima (%) dos filmes de PVC com os plastificantes DOP, GLIAL e GLIALAC em diferentes porcentagens

DOP (%)	Deformação (%)	GLIAL (%)	Deformação (%)	GLIALAC (%)	Deformação (%)	GLIALAC/DOP (%)	Deformação (%)
0	3 ± 0,7	0	3 ± 0,7	0	3 ± 0,7	0	3 ± 0,7
5	142 ± 23,0	5	4 ± 0,3	5	39 ± 34,8	10	44 ± 19,7
10	167 ± 10,6	10	9 ± 2,8	10	111 ± 20,9	-	-
15	155 ± 6,7	15	52 ± 29,1	-	-	20	104 ± 22,7
20	142 ± 23,8	-	-	20	160 ± 48,6	23	127 ± 38,6

Em geral, nos resultados relativos à deformação dos filmes, pode-se verificar que o aumento na porcentagem de plastificante levou a um aumento na deformação plástica desses materiais. Verificaram-se maiores deformações para as composições com DOP, possivelmente, devido a sua maior compatibilidade

com o PVC, produzindo efeitos mais satisfatórios na elasticidade dos filmes, seguida das formulações de GLIALAC, GLIALAC + DOP e GLIAL. Pode-se observar, ainda, que a adição de quantidades superiores a 10% de DOP, não melhorou a elasticidade dos filmes. E, que, as formulações com 20% do plastificante GLIALAC apresentaram uma maior deformação quando comparada as formulações com 20% de DOP, sugerindo que, nesta proporção, o GLIALAC mostrou um efeito plastificante consideravelmente bom.

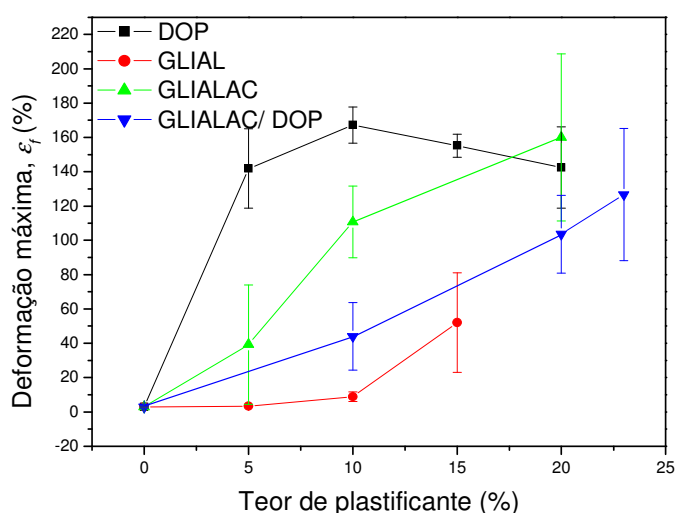


Figura 45 – Variação da deformação máxima do PVC com diferentes porcentagens dos plastificantes em estudo

Na Tabela 19 são mostrados os valores de módulo de Young (MPa) do PVC puro e das composições com a utilização dos plastificantes DOP, GLIAL, e GLIALAC nas porcentagens de 0, 5, 10, 15 e 20% (m/m), bem como as composições de PVC com 3% de DOP com o GLIALAC nas porcentagens de 7,17 e 20% (m/m). A Figura 46 apresenta a variação do módulo para as composições mencionadas.

Em termos gerais, houve uma diminuição do módulo de Young com o aumento do percentual de plastificante nas composições. Os filmes com DOP apresentaram menor módulo de Young devido, provavelmente, ao menor tamanho da sua molécula, cujo efeito plastificante foi mais efetivo quando comparado aos demais plastificantes envolvidos neste estudo. Esses resultados são concordantes com os encontrados por Pita, Sampaio e Monteiro (2002). Esses autores relataram que a adição de maiores quantidade de DOP gera uma diminuição no módulo de Young, aumentando a flexibilidade dos filmes.

Tabela 19 - Valores de Módulo de Young (MPa) dos filmes de PVC com diferentes teores dos plastificantes em estudo

DOP (%)	MY* (MPa)	GLIAL (%)	MY (MPa)	GLIALAC (%)	MY (MPa)	GLIALAC/DOP (%)	MY (MPa)
0	1577 ± 362,4	0	1577 ± 362,4	0	1577 ± 362,4	0	1577 ± 362,4
5	186 ± 103,7	5	1936 ± 82,1	5	1407 ± 452,6	10	797 ± 320,9
10	54 ± 12,5	10	1686 ± 58,2	10	921 ± 87,0	-	-
15	47 ± 9,1	15	1333 ± 74,2	-	-	20	945 ± 134,2
20	28 ± 11,3	-	-	20	500 ± 154,2	23	772 ± 40,3

\*MY = Módulo de Young

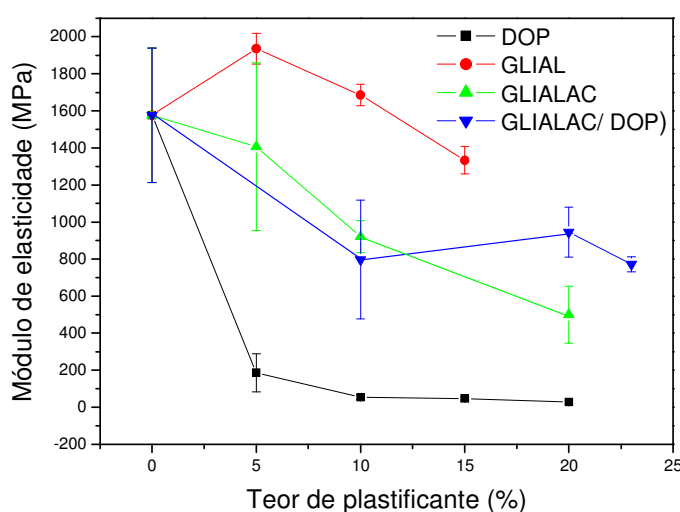


Figura 46 – Variação do módulo de Young dos filmes de PVC com diferentes porcentagens dos plastificantes em estudo

Para as formulações com o GLIAL, foi verificado que as composições com 5 e 10% de plastificante sofreram o fenômeno da antiplastificação, que pode ser explicado através da plastificação intraestrutural, na qual as moléculas de plastificante são fisicamente adsorvidas nas interfaces das estruturas dos polímeros. Neste caso, o plastificante atua como uma substância ativadora de superfície, formando camadas de adsorção e aumentando a resistência mecânica do polímero. Outra possível explicação seria a formação de cristalitos, possibilitada pela maior liberdade de movimento das macromoléculas e/ou interações polares fortes entre os componentes, atuando, assim, como reticuladores físicos (RABELLO, 2000).

Para as composições de PVC com o plastificante GLIALAC e o uso deste com o DOP, também foi verificado a diminuição nos valores do módulo de elasticidade com o aumento no percentual de plastificante, sendo que, para as formulações com 10% de plastificante, a composição de PVC com GLIALAC + DOP

apresentou um menor módulo de Young quando comparada a composição de PVC com GLIALAC. Entretanto, para as formulações com 20% de plastificante foi verificado um menor módulo de Young para a composição de PVC com GLIALAC, sugerindo que com a adição de maiores porcentagens do plastificante GLIALAC quando em uso com o DOP, não são observadas melhorias nas propriedades mecânicas dos filmes.

Na Tabela 20, são mostrados os valores de limite de resistência à tração (MPa) dos filmes de PVC plastificados com DOP, GLIAL, GLIALAC e GLIALAC + DOP nas porcentagens de 0 a 23% (m/m) e, na Figura 47, é fornecido o gráfico de limite de resistência a tração em função da porcentagem de plastificante.

Tabela 20 - Valores do limite de resistência à tração (MPa) dos filmes de PVC com diferentes teores dos plastificantes em estudo

DOP (%)	$\sigma^*$ (MPa)	GLIAL (%)	$\sigma$ (MPa)	GLIALAC (%)	$\sigma$ (MPa)	GLIALAC/DOP (%)	$\sigma$ (MPa)
0	$32 \pm 5,2$	0	$32 \pm 5,2$	0	$32 \pm 5,2$	0	$32 \pm 5,2$
5	$13 \pm 1,3$	5	$43 \pm 3,4$	5	$30 \pm 10,4$	10	$21 \pm 3,9$
10	$12 \pm 0,4$	10	$34 \pm 2,7$	10	$21 \pm 1,0$	-	-
15	$11 \pm 1,3$	15	$27 \pm 1,3$	-	-	20	$23 \pm 3,0$
20	$9 \pm 1,2$	-	-	20	$19 \pm 1,7$	23	$21 \pm 1,5$

\* $\sigma$  = resistência à tração

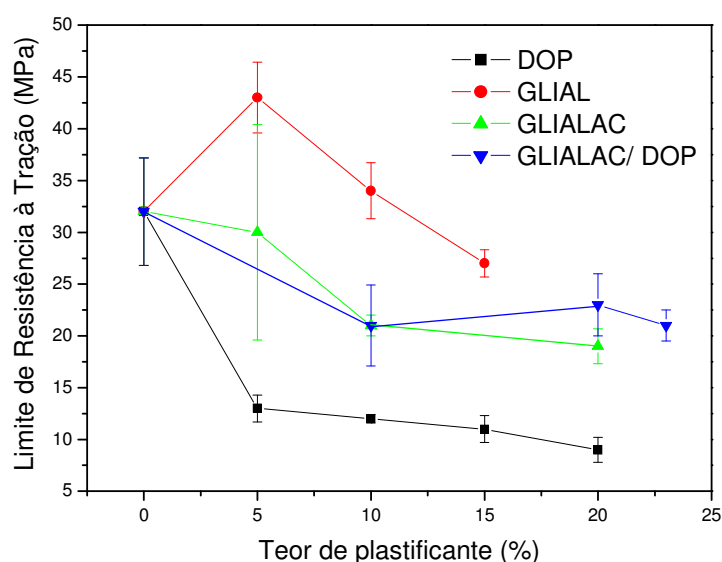


Figura 47 – Variação do limite de resistência à tração do PVC com diferentes porcentagens dos plastificantes em estudo



O aumento no teor do plastificante leva à diminuição do limite de resistência à tração do produto. De fato, os valores encontrados para o limite de resistência à tração (MPa) mostram, em geral, uma diminuição com o aumento da porcentagem de plastificante, sendo esta mais pronunciada para os filmes com o plastificante DOP, o que está de acordo com os resultados anteriores, já que esses filmes apresentaram menor módulo de Young e uma deformação maior do que os demais. Novamente, foi observado que a adição de DOP em formulações com GLIALAC não alterou muito as propriedades mecânicas dos filmes, mas permitiu aumentar a concentração do plastificante. Foi verificado, também, que em baixos teores do plastificante GLIAL, ocorreu um aumento na resistência à tração devido ao fenômeno da antiplastificação, como anteriormente mencionado.

#### 5.12.2.2 Composição com a matriz polimérica de PHBV

A Figura 48 ilustra as curvas de tensão-deformação para o PHBV puro e para as formulações deste polímero com o GLIAL nas porcentagens de 0, 30, 50 e 70% de plastificante. A Figura 49 ilustra a variação da deformação máxima dos corpos de prova para as composições mencionadas.

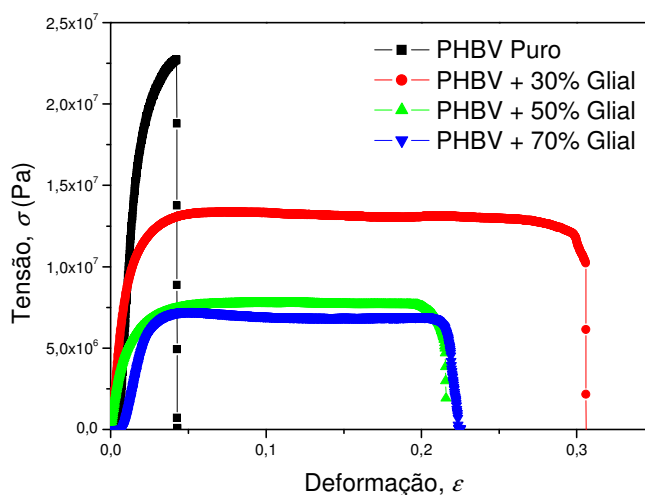


Figura 48 – Variação da tensão vs. deformação do PHBV com diferentes porcentagens de GLIAL

A curva de PHBV puro ilustra o caráter tensão-deformação de um polímero frágil, na medida em que ele quebra enquanto se deforma elasticamente. Por outro lado, as formulações com GLIAL apresentaram comportamento de material plástico. Foi verificado que houve um aumento na deformação plástica dos

materiais com a diminuição do percentual de plastificante, ao contrário do que se esperava, visto que foi verificado a diminuição do módulo de Young e do limite de resistência à tração com o aumento do teor de GLIAL. Sugerindo, com isso, que em porcentagens maiores de 30% não é verificado um efeito plastificante global, ou seja, o plastificante não está lubrificando toda a cadeia polimérica para que ocorra a deformação.

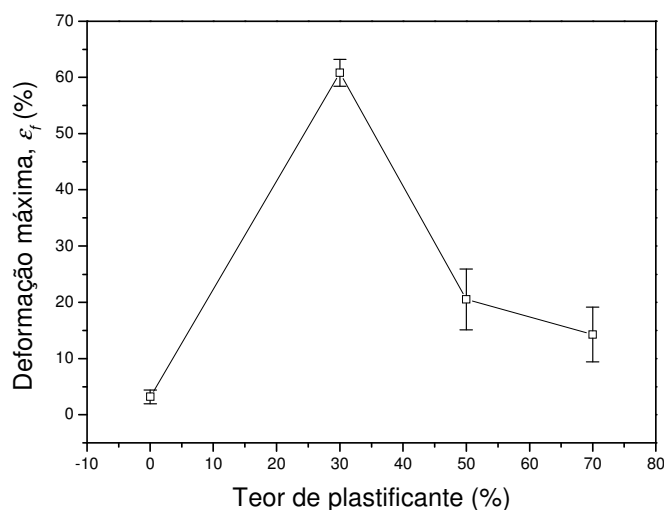


Figura 49 – Variação da deformação máxima do PHBV com diferentes porcentagens do plastificante GLIAL

A Tabela 21 apresenta os valores de módulo de Young (MPa) e de limite de resistência à tração (MPa) do PHBV puro e das formulações deste com o GLIAL nas porcentagens de 0, 30, 50 e 70% (m/m), enquanto que a Figura 50 ilustra o perfil do desempenho do limite de resistência à tração (Figura 50 A) e do módulo de elasticidade (Figura 50 B) para as composições mencionadas.

Tabela 21 - Valores de módulo de Young (MPa) e limite de resistência a tração (MPa) dos filmes de PHBV plastificados ou não com GLIAL nas porcentagens de 0, 30, 50 e 70% deste plastificante

Filmes de PHBV	GLIAL (%)	MY* (MPa)	$\sigma^{**}$ (MPa)
1	0	1591 $\pm$ 140,9	21 $\pm$ 1,3
2	30	886 $\pm$ 69,3	13 $\pm$ 0,7
3	50	524 $\pm$ 94,4	7 $\pm$ 0,6
4	70	469 $\pm$ 121,1	6 $\pm$ 0,7

\*MY = Módulo de Young; \*\* $\sigma$  = resistência à tração

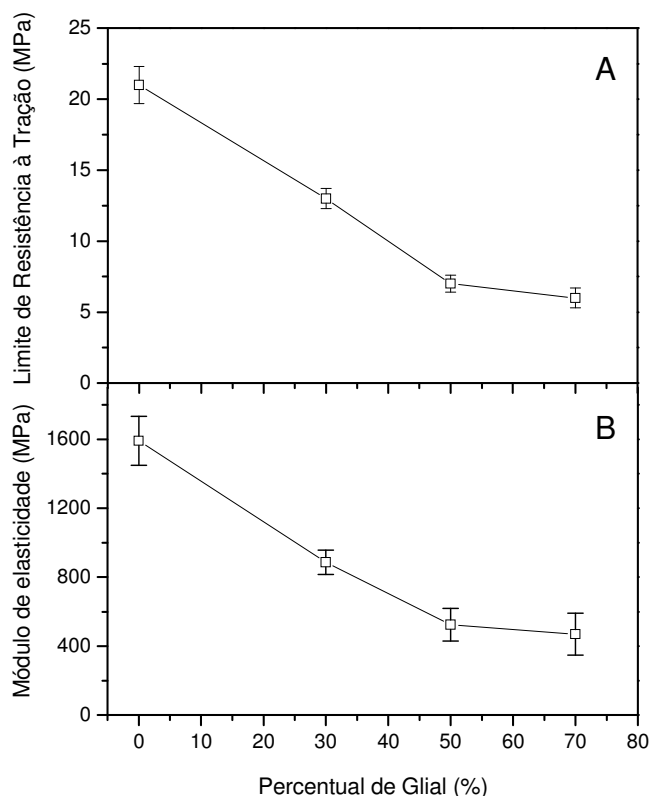


Figura 50 – Variação do limite de resistência a tração (A) e módulo de elasticidade (B) em função do percentual de GLIAL utilizado na plastificação dos filmes de PHBV

Em suma, foi verificado um maior módulo de Young para o filme de PHBV puro seguida pelos filmes com 30, 50 e 70% de plastificante, da mesma forma, que foi verificada a diminuição no limite de resistência a tração (MPa) com o aumento da porcentagem de plastificante nas formulações. Esses resultados sugerem que está ocorrendo o efeito da plastificação, conforme requerido.

### 5.12.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 51 fornece as imagens de MEV da morfologia da superfície e da fratura após o ensaio mecânico, em ampliações de 1000x e 3000x, respectivamente, para os filmes puros de PVC e PHBV. Observou-se uma superfície lisa, compacta e homogênea para o PVC, com fratura frágil, ou seja, durante o ensaio de tração, o corpo de prova não sofreu deformação plástica. A análise morfológica para o PHBV revelou uma superfície rugosa, com forma aglomerada sem estrutura definida na sua superfície de fratura.

Igualmente, podem ser observadas, na Figura 52, imagens da morfologia da superfície e da fratura dos filmes de PVC com 10 e 20% do plastificante

GLIALAC. As fotomicrografias revelaram homogeneidade na superfície dos filmes plastificados, revelando uma camada lisa e compacta. A superfície de fratura para esses filmes sugerem comportamento plástico, evidenciado pela formação de microporos resultantes da incorporação do plastificante. Esses filmes sofreram uma maior deformação antes da ruptura.

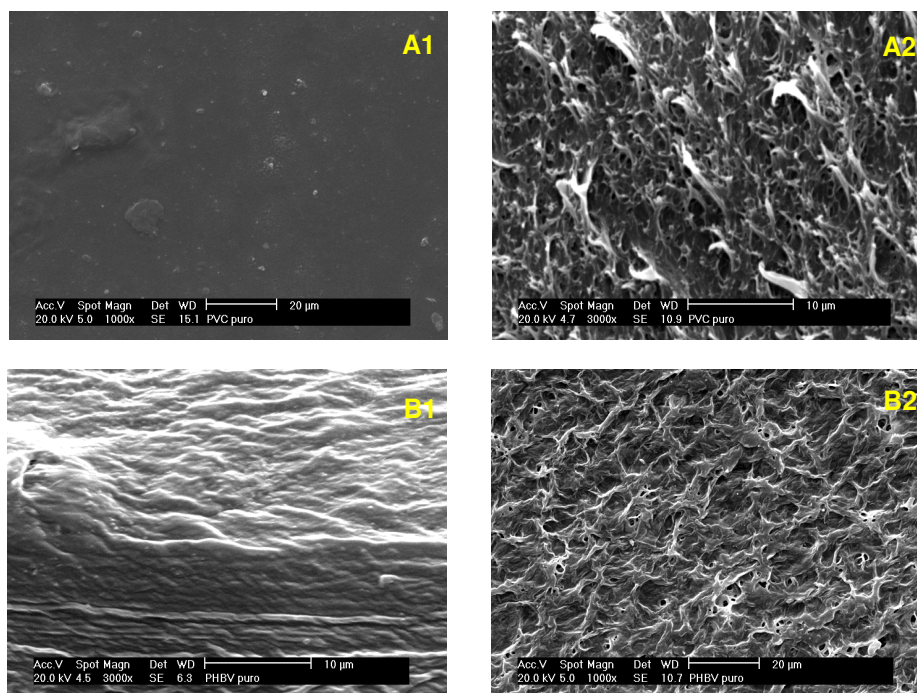


Figura 51 – Fotomicrografias obtidas por MEV da superfície (1000x) e da fratura (3000x), respectivamente, dos filmes puros de PVC (A) e PHBV (B) puros

A Figura 53 fornece a morfologia da superfície e da fratura dos filmes PVC com o uso concomitante de 3% de DOP e GLIALAC nas porcentagens de 7% e 17%, respectivamente. Com o uso de DOP e GLIALAC, também foi observada uma homogeneidade na superfície dos filmes de PVC. As análises por MEV revelaram que a superfície de fratura desses filmes apresentaram microporos, devido, provavelmente, às interações fragilizadas entre o plastificante e a matriz do polímero durante a deformação plástica, caracterizando o rompimento deste e a formação dos filamentos. Verificou-se, ainda, um aumento no número desses microporos, quanto maior a porcentagem de plastificante empregado. Também podem ser observadas fissuras na direção da força empregada no estiramento.

As micrografias da Figura 54 mostram a morfologia da superfície e da fratura dos filmes de PHBV com 30, 50 e 70% de plastificante GLIAL, respectivamente.

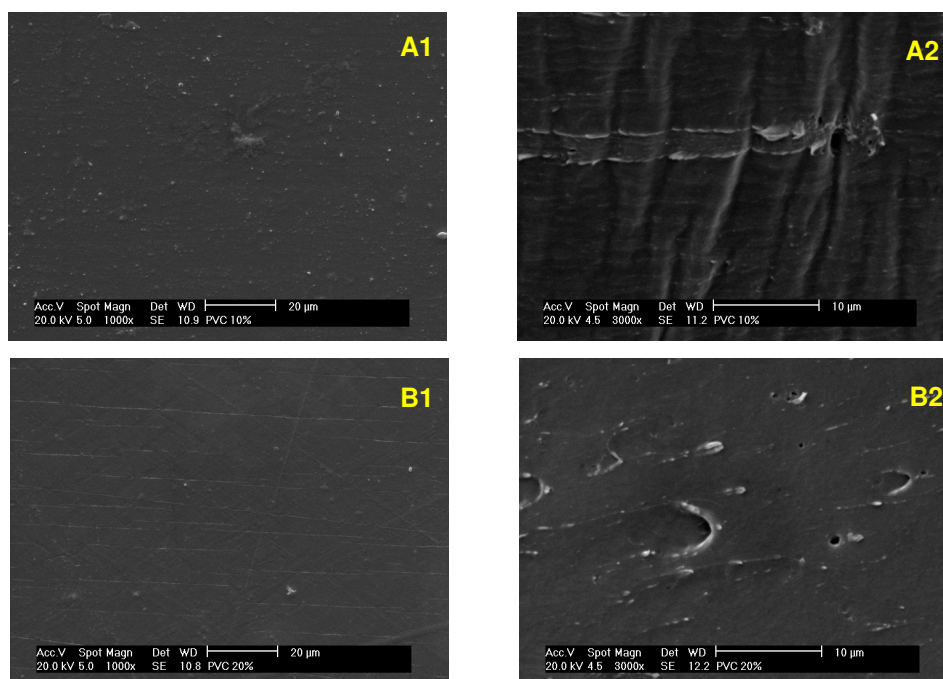


Figura 52 – Fotomicrografias obtidas por MEV das superfícies (1000x) e fraturas (3000x), respectivamente, dos filmes de PVC com: 10% (A) e 20% (B) de GLIALAC

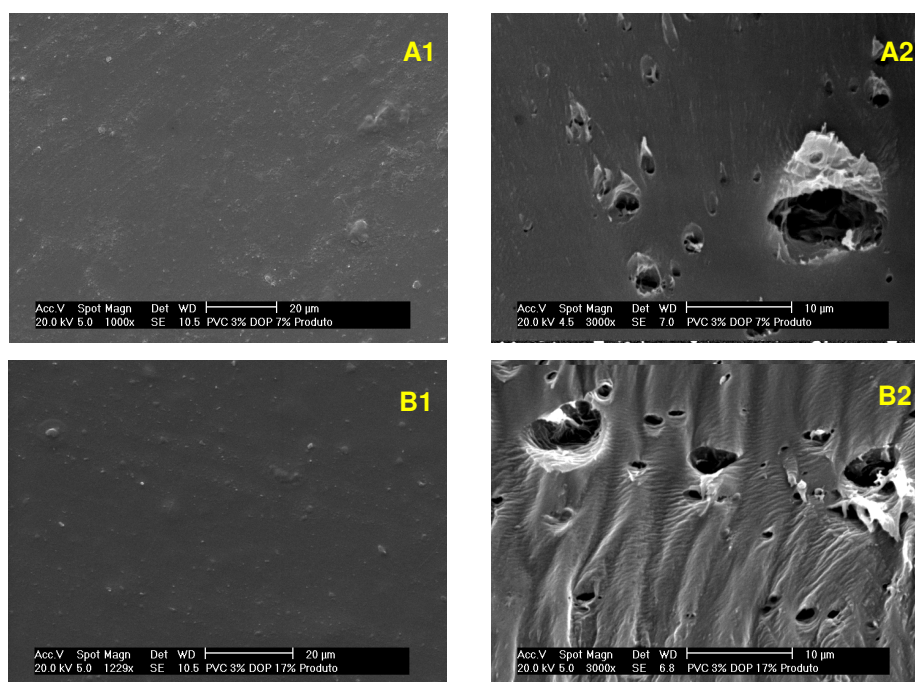


Figura 53 – Fotomicrografias obtidas por MEV das superfícies (1000X) e fraturas (3000x), respectivamente, dos filmes de PVC contendo: 3% de DOP + 7% de GLIALAC (A) e 3% de DOP + 17% GLIALAC (B)

Estas micrografias revelaram superfícies rugosas, com formas aglomeradas sem estrutura definida. Com a adição de maiores porcentagens de plastificante, verificou-se uma diminuição nesses aglomerados, tornando o filme



de PHBV mais flexível. As micrografias de fratura dos filmes também ilustram a formação de espaços provocados, possivelmente, pelas interações fragilizadas entre o plastificante e o polímero, durante o alongamento sofrido pelos filmes. Ou, ainda, pode-se considerar o efeito do aumento na cristalinidade do PHBV como resultado do esforço de tração proporcionado ao corpo de prova.

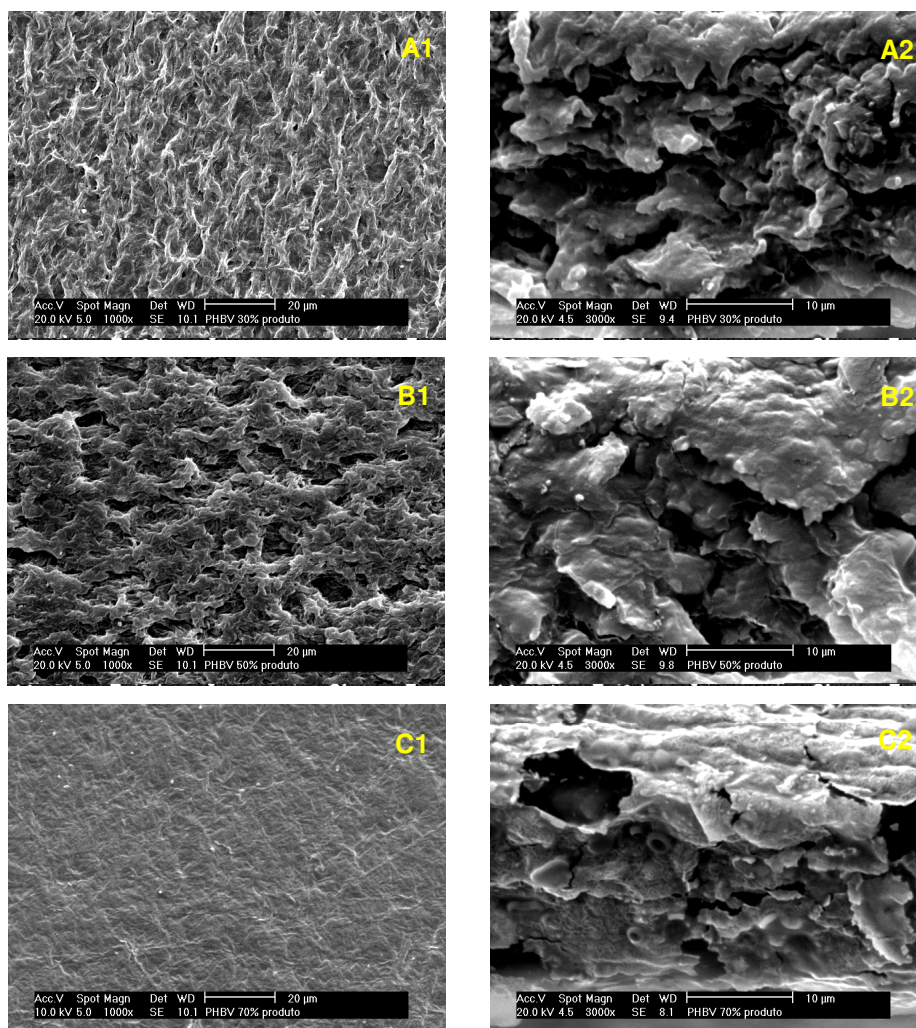


Figura 54 – Fotomicrografias obtidas por MEV das superfícies (1000x) e fraturas (3000x), respectivamente, dos filmes de PHBV com: 30% (A) 50% (B) e 70% (C) do plastificante GLIAL

#### 5.12.4 Ensaio de estabilidade ao calor

Os corpos de prova das diversas composições de PVC e PHBV foram expostos ao calor e suas colorações foram visualmente observadas. É necessário ressaltar a importância da uniformidade da espessura dos corpos de prova utilizados para a realização do presente ensaio. A velocidade de perda de massa por

volatilidade é, conforme a literatura, inversamente proporcional a essa dimensão. Portanto, o controle da espessura do corpo de prova é tão importante quanto a temperatura do forno. Já as mudanças de coloração dependem da atmosfera, do tempo e da temperatura de exposição ao calor. Se, por um lado, uma mudança de coloração pode indicar a degradação do corpo de prova em nível molecular, ela não necessariamente implica em perda apreciável de suas propriedades mecânicas. Em outras palavras, a resistência à mudança de cor não é uma evidência de estabilidade térmica (ZAWADZKI, TABAK e AKCELRUD, 1993; ASTM D, 1992).

A exposição do PVC puro à radiação ultravioleta ou, ainda, à radiação gama, pode, dependendo da intensidade e do tempo de exposição, causar a liberação de cloreto de hidrogênio (HCl), acompanhado da formação de seqüências poliênicas e ligações cruzadas na cadeia, resultando em um rápido processo de degradação, revelado normalmente pela mudança de coloração para o amarelo, até o marrom escuro. Esse processo é conhecido como desidrocloração, o qual envolve uma reação progressiva entre átomos de cloro e de hidrogênio vizinhos ao longo da cadeia polimérica, sendo formada uma ligação dupla entre os átomos de carbono nas posições em que os dois átomos estavam ligados (processo conhecido como eliminação  $\beta$ ).

O desenvolvimento da coloração é atribuído ao conjunto de duplas ligações conjugadas formadas nesse processo de degradação térmica cujo mecanismo (desidrocloração) encontra-se na Figura 55 (ARKIS e BALKOSE, 2005). Foi demonstrado que houve evaporação do plastificante e desidrocloração térmica do PVC quando filmes plastificados com DOP foram aquecidos a temperaturas superiores a 150°C. Tais observações foram posteriormente comprovadas por Rodolfo e Mei (2007).

Rahman e Brazel (2004) demonstraram, em seu trabalho, que líquidos iônicos, quando estudados como plastificantes, aumentaram a estabilidade térmica de polímeros quando em comparação com o plastificante DOP. Estes autores ainda relataram que alguns ésteres de carboxilato, contendo um ou mais grupos sulfídricos, apresentaram eficácia tanto como plastificantes quanto como estabilizadores térmicos de PVC.

Mrklic e Kovacic (1998) estudaram o envelhecimento térmico em sistemas de PVC plastificado com DOP e sugeriram que a taxa de evaporação de plastificantes pode ser representada por uma equação diferencial linear de primeira ordem.

Diferentes parâmetros cinéticos foram analisados. Os valores de energia de ativação aumentaram com o aumento do teor de plastificante. Mais tarde, os mesmos pesquisadores fizeram um estudo comparativo entre uma série de ftalatos e outros plastificantes comerciais. Todos os plastificantes apresentaram o mesmo comportamento cinético observado para o DOP (KOVACIC e MRKLIC, 2002).

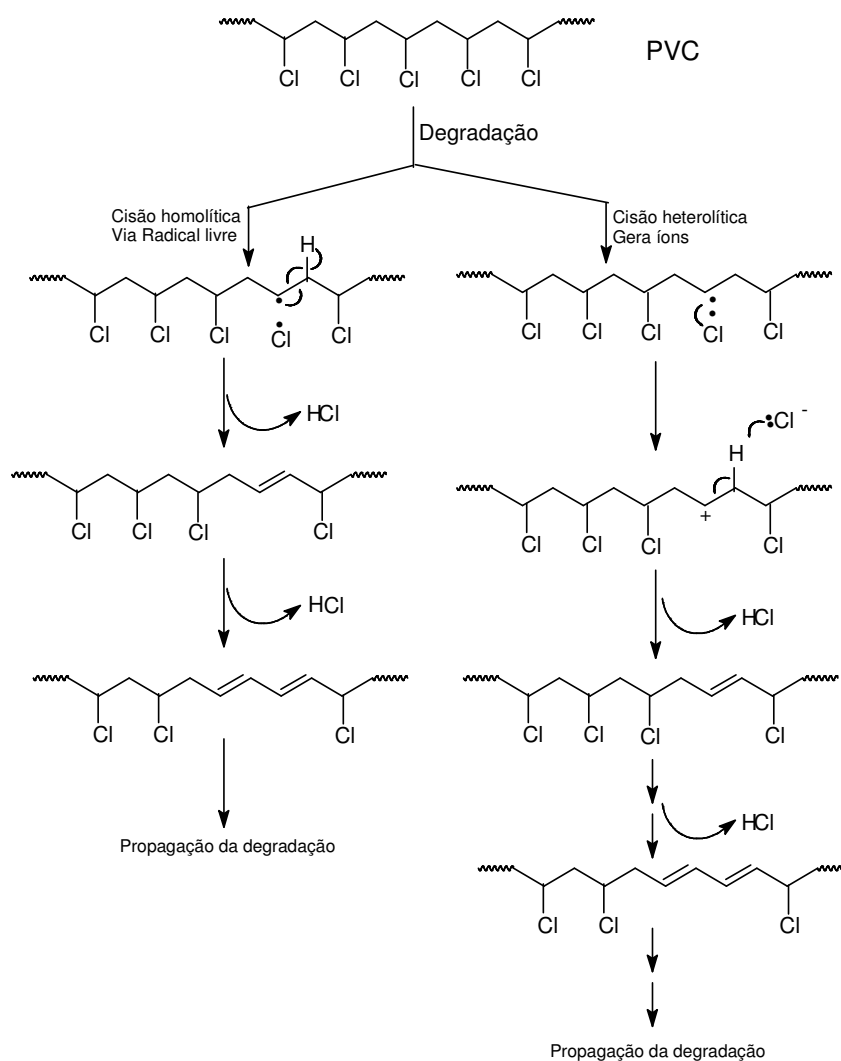


Figura 55 – Proposta para o mecanismo de degradação térmica do PVC (desidrocloração). Fonte: adaptado de RODOLFO e MEI, 2007

Na Tabela 22 são mostradas as médias dos valores de espessura dos filmes de PVC puro e contendo diferentes teores dos plastificantes em estudo. Já a Tabela 23 ilustra os resultados do ensaio de estabilidade térmica obtidos para as composições de PVC puro e com os plastificantes em estudo.



Tabela 22 – Espessura dos filmes de PVC puro e com diferentes teores dos plastificantes DOP, GLIAL e GLIALAC

DOP (%)	Espessura dos filmes (mm)	GLIAL (%)	Espessura dos filmes (mm)	GLIALAC (%)	Espessura dos filmes (mm)	GLIALAC/DOP (%)	Espessura dos filmes (mm)
0	0,256±0,018	0	0,256±0,018	0	0,256±0,018	0	0,256±0,018
5	0,234±0,014	5	0,223±0,019	5	0,236±0,085	10	0,219±0,041
10	0,264±0,026	10	0,204±0,016	10	0,214±0,014	15	0,227±0,037
15	0,228±0,008	15	0,249±0,011	15	0,228±0,027	20	0,259±0,019
20	0,236±0,011	-	-	20	0,224±0,014	23	0,233±0,007

Tabela 23 – Resultados de estabilidade ao calor ( $177^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ ) das composições de PVC plastificado em atmosfera oxidante

Amostra	PVC + Plastificante	*Perda de massa após um tempo de exposição (min) de:				
		0	20	40	60	80
01	Zero	0	$3,94 \pm 0,12$	$6,87 \pm 0,11$	$10,7 \pm 0,08$	$11,6 \pm 0,09$
02	DOP (5)	0	$4,78 \pm 0,16$	$10,11 \pm 0,18$	$13,96 \pm 0,17$	$15,73 \pm 0,19$
03	DOP (10)	0	$5,67 \pm 0,16$	$10,39 \pm 0,16$	$14,23 \pm 0,15$	$16,07 \pm 0,17$
04	DOP (15)	0	$6,35 \pm 0,99$	$10,76 \pm 1,03$	$14,58 \pm 1,04$	$16,23 \pm 1,04$
05	DOP (20)	0	$7,15 \pm 0,57$	$11,01 \pm 0,57$	$15,16 \pm 0,59$	$16,49 \pm 0,60$
06	GLIALAC (5)	0	$3,82 \pm 0,89$	$6,46 \pm 0,88$	$9,1 \pm 0,88$	$10,92 \pm 0,89$
07	GLIALAC (10)	0	$3,24 \pm 0,15$	$6,43 \pm 0,17$	$8,17 \pm 0,17$	$9,66 \pm 0,19$
08	GLIALAC (15)	0	$3,11 \pm 1,15$	$5,77 \pm 1,17$	$6,43 \pm 1,19$	$9,38 \pm 1,18$
09	GLIALAC (20)	0	$2,94 \pm 0,47$	$4,41 \pm 0,48$	$5,78 \pm 0,46$	$8,45 \pm 0,48$
10	GLIAL (5)	0	$3,6 \pm 0,09$	$4,8 \pm 0,12$	$7,9 \pm 0,12$	$9,6 \pm 0,13$
11	GLIAL (10)	0	$4,87 \pm 0,16$	$7,3 \pm 0,18$	$8,3 \pm 0,17$	$11,03 \pm 0,16$
13	GLIAL (15)	0	$5,94 \pm 0,45$	$8,48 \pm 0,46$	$9,33 \pm 0,47$	$14,0 \pm 0,47$
13	DOP/GLIALAC (3/7)	0	$5,18 \pm 0,69$	$7,77 \pm 0,70$	$9,50 \pm 0,74$	$11,23 \pm 0,76$
14	DOP/GLIALAC (3/12)	0	$4,84 \pm 0,19$	$6,96 \pm 0,22$	$8,13 \pm 0,25$	$9,95 \pm 0,23$
15	DOP/GLIALAC (3/17)	0	$3,79 \pm 0,15$	$5,16 \pm 0,14$	$7,92 \pm 0,13$	$9,64 \pm 0,14$
16	DOP/GLIALAC (3/20)	0	$3,82 \pm 0,28$	$5,21 \pm 0,28$	$7,98 \pm 0,27$	$9,72 \pm 0,30$

\*Perda de massa, expressa em porcentagem; Número de corpos de prova para cada composição = 3

A Figura 56 apresenta os gráficos de perda de massa do PVC puro e com os plastificantes DOP, GLIAL e GLIALAC nas porcentagens de 0, 5, 10, 15 e 20% (m/m), e as composições de PVC com 3% de DOP mais GLIALAC nas porcentagens de 7, 12, 17 e 20% (m/m).

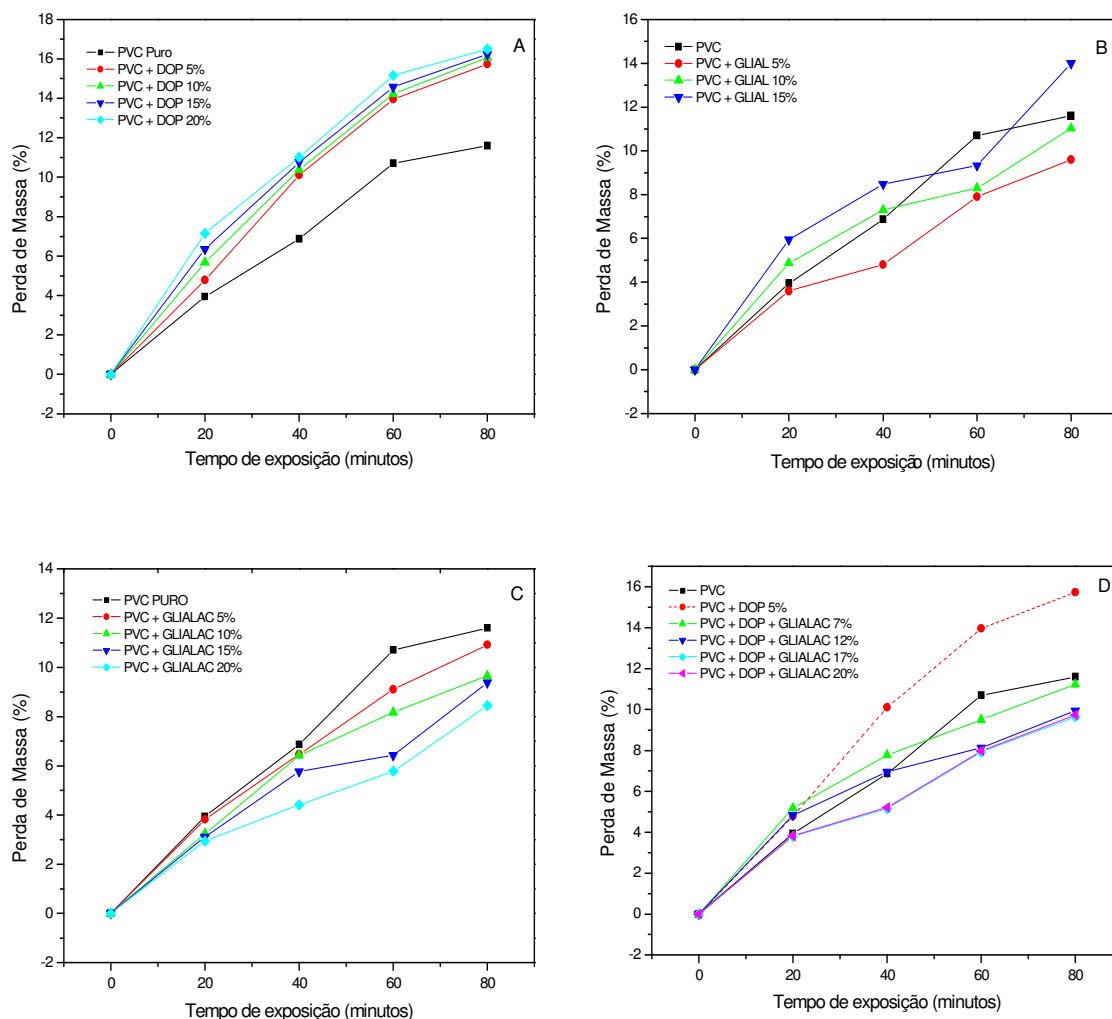


Figura 56 – Variação da perda de massa com o tempo de exposição dos filmes de PVC com os plastificantes: DOP (A) GLIAL (B) GLIALAC (C) e DOP + GLIALAC (D); à temperatura de  $177 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Verifica-se que os plastificantes GLIAL e GLIALAC apresentam vantagens em relação ao DOP. Para as composições com este último, foi observado que, com o aumento do percentual de plastificante, há um aumento no percentual de perda de massa dos filmes. Esses resultados sugerem que está ocorrendo a evaporação do plastificante e a desidrocloração térmica do PVC, o que está de acordo com os resultados encontrados por Arkis e Balkose (2005).

Para as composições com o plastificante GLIAL, também foi verificado o aumento na perda de massa quanto maior o percentual de plastificante. Entretanto, esta perda é menos acentuada do que a observada para as composições com o DOP.

Para as composições com GLIALAC, verifica-se que, quanto maior o percentual de plastificante, menor o percentual de perda de massa observado, sugerindo que o plastificante em estudo está aumentando a estabilidade térmica do PVC. Outro fato positivo observado para este plastificante é que, quando em composição com o DOP, o GLIALAC está provavelmente reduzindo a pressão de vapor do DOP, fazendo com que sua perda ocorra em níveis mais baixos do que quando utilizado sozinho, fato este visualmente observado na Figura 56. A seguir são apresentadas as fotos dos corpos de prova dos filmes de PVC, antes e após a exposição em atmosfera de oxigênio (Figuras 57 a 60).

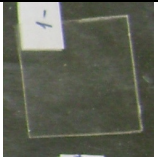
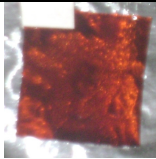
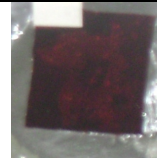
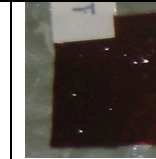
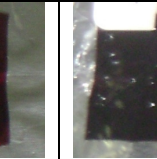


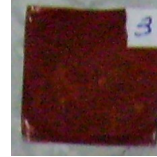










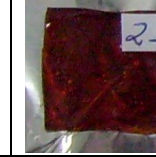






Composição	Tempo de exposição (minutos)				
	0	20	40	60	80
PVC PURO					
DOP 5%					
DOP 10%					
DOP 15%					
DOP 20%					

Figura 57 – Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PVC com o plastificante DOP

A Tabela 24 fornece os resultados de ensaio de estabilidade térmica obtidos para as composições de PHBV puro e com diferentes teores do plastificante GLIAL. A Figura 61 apresenta, em gráfico, a variação da perda de massa com o tempo de exposição ao calor para esses filmes.

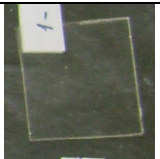
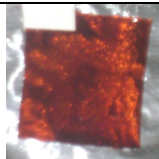
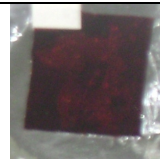
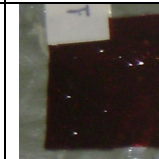
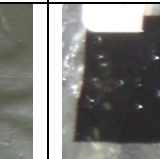



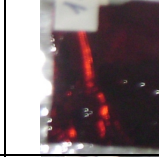
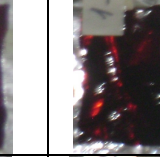
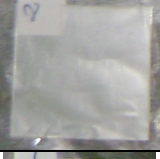



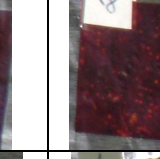





Tempo de exposição (minutos)					
Composição	0	20	40	60	80
PVC PURO					
GLIAL 5%					
GLIAL 10%					
GLIAL 15%					

Figura 58 - Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PVC com o plastificante GLIAL

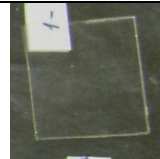
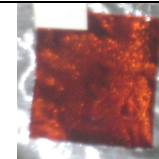
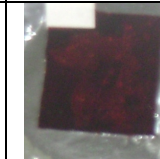
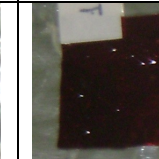
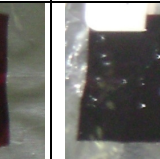
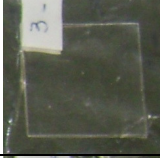

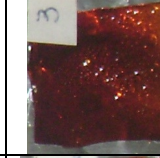
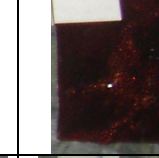
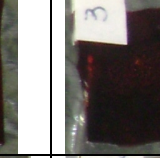

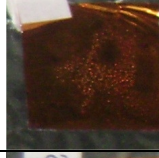
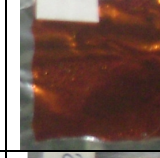
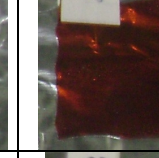
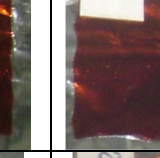




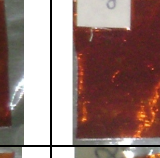
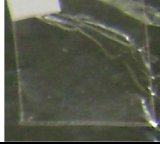
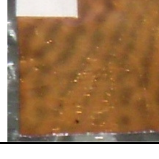
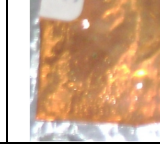
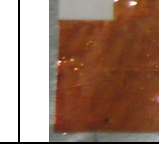
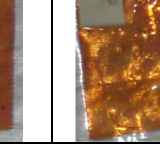
Tempo de exposição (minutos)					
Composição	0	20	40	60	80
PVC PURO					
GLIALAC 5%					
GLIALAC 10%					
GLIALAC 15%					
GLIALAC 20%					

Figura 59 - Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PVC com o plastificante GLIALAC



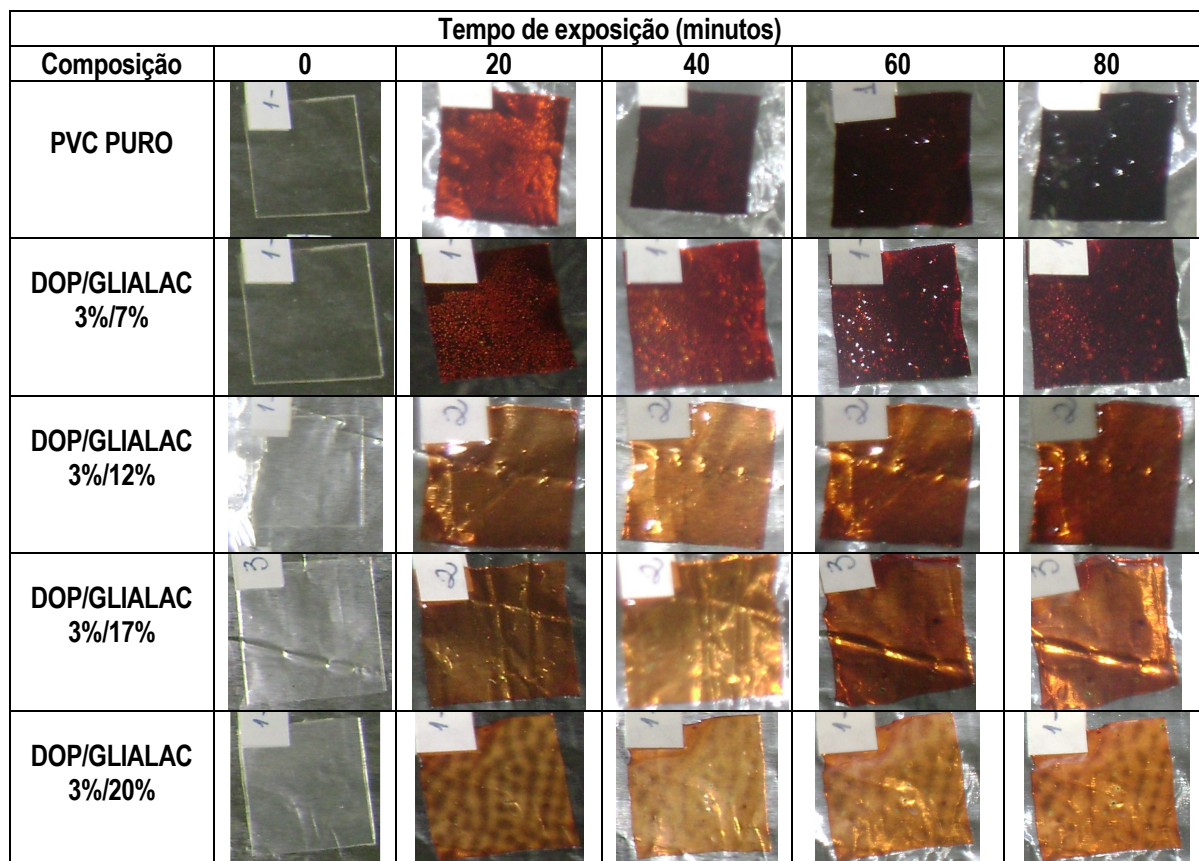


Figura 60 - Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PVC com os plastificantes DOP + GLIALAC

A espessura encontrada para os filmes apresentaram valores de  $0,117 \pm 0,064$  mm;  $0,109 \pm 0,014$  mm;  $0,105 \pm 0,0245$  mm e  $0,097 \pm 0,037$  mm para o PHBV puro e plastificado com 30, 50 e 70% de GLIAL, respectivamente.

Tabela 24 – Resultados de estabilidade ao calor ( $145 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) das composições de PHBV plastificado com GLIAL em atmosfera oxidante

Amostra	PHBV + Plastificante	*Perda de massa após um tempo de exposição (min) de:				
		0	20	40	60	80
01	Zero	0	$3,55 \pm 1,49$	$6,3 \pm 1,54$	$7,12 \pm 1,56$	$7,78 \pm 1,55$
02	GLIAL (30)	0	$4,11 \pm 1,48$	$7,32 \pm 1,46$	$8,22 \pm 1,51$	$9,13 \pm 1,47$
03	GLIAL (50)	0	$4,78 \pm 2,21$	$7,59 \pm 2,25$	$11,14 \pm 2,24$	$12,5 \pm 2,26$
04	GLIAL (70)	0	$6,13 \pm 2,49$	$9,33 \pm 2,49$	$14,4 \pm 2,45$	$17,28 \pm 2,57$

\*Perda de massa, expressa em percentagem; Número de corpos de prova para cada composição = 3

A incorporação do plastificante GLIAL diminuiu a estabilidade térmica da composição, sugerindo perda do plastificante por volatilidade e/ou degradação térmica do polímero. A degradação do polímero se dá primeiramente na fase amorfa

e, subseqüentemente, na fase cristalina. A seguir, são apresentadas as fotos dos corpos de prova dos filmes de PHBV, antes e após a exposição em atmosfera de oxigênio (Figura 62).

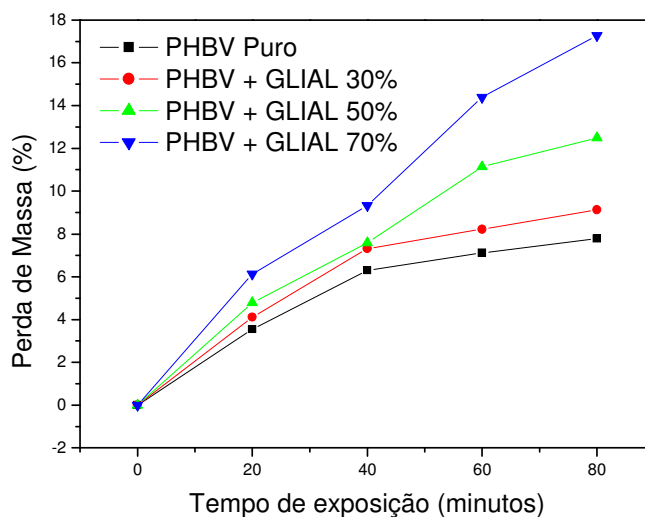


Figura 61 – Variação da perda de massa com o tempo de exposição dos filmes de PHBV com diferentes porcentagens do plastificante GLIAL; à temperatura de  $145 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$

Composição	Tempo de exposição (minutos)				
	0	20	40	60	80
PHBV PURO					
GLIAL 30%					
GLIAL 50%					
GLIAL 70%					

Figura 62 - Fotografias das amostras submetidas ao ensaio de estabilidade ao calor para as amostras de PHBV com o plastificante GLIAL

### 5.12.5 Ensaio de resistência química aos solventes

Quando composições de PVC plastificado são utilizadas para embalagens que ficam em contato direto com líquidos ou produtos alimentícios, os plastificantes podem, com o tempo, virem a ser extraídos. A extração pode provocar a contaminação do meio ambiente (o conteúdo da embalagem) e comprometer as propriedades químicas e mecânicas do material, além da possibilidade de acarretar consequências toxicológicas ao consumidor (MELO, 2007; ZAWADZKI, TABAK e AKCELRUD, 1993).

Kondily, Demertzis e Kontominas (1990) estudaram o efeito da migração dos plastificantes DOP e DOA (adipato de dioctila) em filmes de PVC frente ao simulante azeite de oliva. Os autores relataram que a quantidade de DOA migrada foi mais elevada do que a de DOP. Outros estudos relataram que a migração de DOP de filmes de PVC foi menor no simulante água quando comparada com os simulantes etanol e isoctano. Tal resultado foi atribuído à hidrofobicidade do plastificante em questão.

Zawadzki, Tabak e Akcelrud (1993) estudaram o efeito da migração dos plastificantes DOP e poli(adipato de dietileno glicol) em filmes de PVC em diferentes meios simulantes. Esses autores relataram que o óleo de soja extraiu todos os tipos de plastificantes e que os corpos de prova imersos nos simulantes água e ácido acético não apresentaram qualquer alteração de massa ao longo do experimento.

Para o presente trabalho, entre a grande variedade de solventes mencionados na literatura, foram selecionados para a realização do teste: água, ácido acético 0,5%, óleo de soja, n-hexano e querosene. Esses dois últimos, devido a baixa massa molar, são difundidos na matriz de PVC, provocando o inchamento do polímero e a extração do plastificante. Os óleos vegetais têm maior massa molar e não incham o filme de PVC, mas, mesmo assim, o plastificante migra do polímero para o líquido extrator (ZAWADZKI, TABAK e AKCELRUD, 1993).

A Tabela 25 ilustra os resultados obtidos no ensaio de exposição aos solventes para as composições com PVC. Os simulantes óleo de soja, querosene, água e n-hexano extraíram todos os tipos de plastificantes, sendo que, no caso do DOP, o efeito foi mais pronunciado. Para o simulante ácido não foi observada qualquer alteração na massa dos corpos de prova com o tempo pré-determinado de 7 dias.

Tabela 25 – Resistência química aos solventes para as composições com PVC

Amostra	Plastificante	Variação de peso do corpo de prova (%)			
		Água	Querosene	Óleo de soja	Hexano
01	PVC Puro	Zero	Zero	+ 0,03 ± 0,008	+ 0,05 ± 0,005
02	DOP (10)	- 0,08 ± 0,006	- 0,14 ± 0,02	- 0,13 ± 0,03	- 0,21 ± 0,01
03	DOP (20)	- 0,14 ± 0,01	- 0,48 ± 0,10	- 1,22 ± 0,04	- 1,52 ± 0,03
04	GLIAL (5)	- 0,06 ± 0,01	- 0,16 ± 0,01	- 0,14 ± 0,006	- 0,26 ± 0,02
05	GLIAL (10)	- 0,13 ± 0,06	- 0,22 ± 0,02	- 0,37 ± 0,02	- 0,23 ± 0,01
06	GLIALAC (10)	- 0,02 ± 0,005	- 0,08 ± 0,01	- 0,09 ± 0,005	- 0,32 ± 0,01
07	GLIALAC (20)	- 0,05 ± 0,005	- 0,24 ± 0,03	- 0,31 ± 0,01	- 1,06 ± 0,02
08	DOP/ GLIALAC (3/7)	- 0,06 ± 0,008	- 0,10 ± 0,01	- 0,13 ± 0,01	- 0,09 ± 0,005
09	DOP/ GLIALAC (3/17)	- 0,14 ± 0,03	- 0,16 ± 0,02	- 0,19 ± 0,02	- 0,21 ± 0,02

Sinal (-): indica extração do plastificante; Sinal (+): indica absorção do solvente; Tempo de exposição = 7 dias

As composições com DOP apresentaram uma migração influenciada pelos simulantes água, óleo, querosene e n-hexano. Foi observada uma migração crescente com o aumento da porcentagem de plastificantes, observando-se uma maior migração do plastificante nos meios simulantes querosene, óleo e n-hexano quando comparada com o simulante água. A maior concentração migrada para esses simulantes pode ser devido a polaridade da molécula de DOP, que apresenta maior afinidade com compostos pouco polares. Esse efeito também foi observado para os outros plastificantes GLIAL e GLIALAC e para o plastificante DOP + GLIALAC. Para as composições com GLIAL e GLIALAC, observou-se que a quantidade de plastificante migrada foi menor que a respectiva quantidade de DOP. Este fato pode ser explicado pelo maior tamanho das moléculas de GLIAL e GLIALAC frente à molécula de DOP, tendo em vista que os compostos de maior massa molar são mais dificilmente removidos da matriz polimérica. Para as composições de DOP + GLIALAC também foi verificada a extração nos meios simulantes água, querosene, óleo e n-hexano. Observou-se, ainda, que o plastificante GLIALAC reduziu a extração do DOP, fazendo com que sua extração ocorresse em níveis mais baixos do que quando utilizado sozinho, sugerindo que o emprego do GLIALAC em conjunto com o DOP é viável para aplicações em setores industriais em que o seu uso é crítico e limitado. Em suma, a resistência à migração dos plastificantes GLIAL e GLIALAC, em relação aos solventes testados, é maior quando comparada ao plastificante DOP.



A Tabela 26 mostra os resultados obtidos no ensaio de exposição aos solventes para as composições com PHBV. No tempo experimental pré-determinado de 7 dias, não foi observada qualquer alteração na massa dos corpos de prova que foram imersos em água ou ácido acético 0,5%. Conclui-se que o tempo de imersão deve ser muito superior a 7 dias para que haja a possibilidade de alguma alteração de massa considerável.

Tabela 26 – Resistência química aos solventes para as composições com PHBV

Amostra	Plastificante	Variação de Peso do corpo de prova (%)		
		Querosene	Óleo de soja	Hexano
01	Zero	+ 0,02 ± 0,003	+ 0,05 ± 0,007	+ 0,02 ± 0,005
02	GLIAL (30)	+ 0,02 ± 0,007	+ 0,06 ± 0,005	+ 0,06 ± 0,004
03	GLIAL (50)	+ 0,04 ± 0,005	+ 0,09 ± 0,01	+ 0,11 ± 0,008
04	GLIAL (70)	+ 0,08 ± 0,01	+ 0,11 ± 0,01	+ 0,14 ± 0,01

O óleo de soja, o querosene e o n-hexano foram absorvidos pelas composições contendo GLIAL. Esses resultados estão relacionados com a afinidade da molécula do polímero.

Em termos gerais, obteve-se uma boa resistência do plastificante GLIAL aos solventes testados para a matriz polimérica de PHBV, não se observando qualquer indício de migração do plastificante para os meios simulantes.

## 6. CONCLUSÃO

No presente trabalho, derivados acilados da glicerina foram sintetizados e a caracterização desses produtos foi realizada. Os produtos obtidos apresentaram elevados índices de carboxila e de hidroxila. Ao produto da melhor reação, identificado por meio de um planejamento fatorial  $2^3$ , foi adicionado um agente de terminação. Esta reação acarretou em uma diminuição significativa no índice de hidroxila do produto, concomitantemente com a diminuição do índice de carboxila. Os produtos (GLIAL e GLIALAC) tiveram suas estruturas confirmadas com o auxílio das análises de FTIR e RMN  $^1\text{H}$  e de RMN  $^{13}\text{C}$ .

As composições obtidas para o PVC com os plastificantes GLIAL e GLIALAC não apresentaram melhores propriedades mecânicas quando comparadas às formulações contendo DOP, entretanto, as formulações desenvolvidas apresentaram melhores resultados de estabilidade ao calor e de extração por solvente. Este fato indica que o emprego do plastificante GLIALAC em conjunto com o DOP é uma boa alternativa para aplicações em que o uso do DOP é crítico e limitado, ajudando a evitar que haja liberação de vapores e exsudação do plastificante, melhorando também as características de longo prazo do material plastificado.

Foi verificado que as composições obtidas para o PVC com o plastificante GLIALAC forneceram filmes mais transparentes e flexíveis quando comparados aos filmes produzidos com GLIAL, com uma incorporação de até 20% de plastificante. Os filmes de GLIAL/PHBV forneceram filmes com aspecto levemente amarelado e com boa flexibilidade, obtendo-se uma incorporação do plastificante de até 70%. As avaliações efetuadas por meio dos ensaios mecânicos permitiram verificar que as formulações de PVC/GLIALAC promoveram um aumento no comportamento elástico dos filmes à medida que ocorreu um aumento na porcentagem de plastificantes, melhorando as propriedades mecânicas dos filmes. As composições com este plastificante (20%) apresentaram menor módulo de Young, menor resistência à tração e maior deformação quando comparadas às formulações com GLIAL, que apresentaram efeito de antiplastificação em concentrações de até 10%. Em relação às formulações com o uso concomitante de DOP e GLIALAC, não foram verificadas diferenças significativas nas

propriedades mecânicas quando comparadas com as formulações de GLIALAC. Para as composições de GLIAL com PHBV, foi verificado efeito de plastificação com diminuição do módulo de Young e resistência à tração.

De acordo com as análises de DSC para os filmes de PVC plastificado, foi verificada uma redução no valor da  $T_g$  com o aumento da porcentagem de plastificante, sendo este valor mais acentuado para as formulações com DOP, que apresentaram valores de 29,0 e 22,8 °C com a incorporação de 10 e 20% do plastificante, respectivamente. Para os filmes de PHBV plastificado com GLIAL, foi verificada, também, uma redução no valor da  $T_g$ . Entretanto, a composição com 70% de GLIAL apresentou um valor mais elevado, -15,5 °C, quando comparado as formulações com 30 e 50% de GLIAL que apresentaram valores de -19,0 e -19,9 °C, respectivamente. Sugerindo que, em porcentagens maiores de 50%, o plastificante está exsudando da matriz e que o limite de compatibilidade foi ultrapassado.

Os resultados obtidos por MEV mostraram que os filmes de PVC com o plastificante GLIALAC apresentaram superfície homogênea enquanto que a visualização na fratura mostrou uma camada densa, característica de material plástico. As micrografias obtidas para o PHBV mostraram superfície rugosa e, na fratura, foram observados espaçamentos possivelmente provocados pelas interações fragilizadas entre o plastificante e o polímero, durante o alongamento sofrido pelos filmes além de uma possível interferência na cristalinidade.

Em atmosfera oxidante, os filmes de PVC com os plastificantes GLIAL e GLIALAC mostraram-se menos sensíveis à ação do calor do que aqueles com o plastificante convencional DOP. Sugerindo, que o GLIALAC aumentou a estabilidade térmica do PVC e que o mesmo, possivelmente, quando em uso com DOP, reduziu a pressão de vapor deste. Para os filmes com PHBV, foi verificada a perda por volatilidade do plastificante GLIAL.

No que diz respeito às características de permanência frente à matriz de PVC, os plastificantes GLIAL e GLIALAC foram considerados mais eficientes quando comparados ao DOP, tendo em vista que foram mais dificilmente removidos da matriz polimérica. Ainda assim, pode-se sugerir que o plastificante GLIALAC reduziu a extração por solvente do DOP. Para a matriz de PHBV, não foi observado qualquer indício de migração, já que a matriz absorveu os solventes usados.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKCELRUD, L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. São Paulo: Manole Editora, 2007.

ALMEIDA, C.M.S. Análise por XPS e AFM da superfície de blendas de PVC/PHBV. Dissertação de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, 2005.

AMASS, W.; AMASS, A.E.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymer and recent advances in biodegradation studies. Polymer International, v.47, p.89-144, 1998.

ÀNGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Structural analysis. Macromolecules, 33, 8344-8353. 2000.

ÀNGLES, M. N.; DUFRESNE, A. Plasticized starch/tunicin whiskers nanocomposites. 1. Mechanical behavior. Macromolecules, 34, 2921-2931, 2001.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, resolução No. 105, 19/05/1999. Disponível em: [www.anvisa.gov.br/legis/resol/105\\_99.htm](http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/105_99.htm); consultado em março de 2007.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária, resolução No. 899, 29/05/2003. Determina a publicação do guia para a validação de métodos analíticos. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília: 02 de julho de 2003.

ARKIS, E., BALKOSE, D. Thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by organotin compounds. Polymer Degradation and Stability, v. 88, p. 46-51, 2005.

ARRUDA, P.V; RODRIGUES, R.C; FELIPE, M.G. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. Revista Analytica, n.26, p. 56-62, 2006.

ASTM – American Society for Testing and Material – Annual Book of ASTM Standard, “Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers”, ASTM D 446 , 1993.

ASTM – American Society for Testing and Material – Annual Book of ASTM Standard, “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, ASTM D 882, 1997.

ASTM – American Society for Testing and Material – Annual Book of ASTM Standard, “Standard Test Method for Resistance of Plastic Films to Extraction by Chemicals”, ASTM D 1239, 1992.

ASTM – American Society for Testing and Material – Annual Book of ASTM Standard, “Standard Practice for Oven Heat Stability of Poly(Vinyl Chloride) Compositions”, ASTM D 2115, 1992.

BACCAN, N.; ANDRADE, J.C.; GODINHO, O.E.S.; BARONE, J.S. Química Analítica Quantitativa Elementar, 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher Editora, 2001.

BARROS, B.N., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. Como fazer experimentos, 3 ed. são Paulo: UNICAMP, 2007.

BECK, R. C. R. Desenvolvimento tecnológico de micropartículas nanorrevestidas: caracterização físico-química e biológica. Caderno de Farmácia, v.21, n.1, p.32-34, 2005.

BEHR, A, EILTING, J., IRAWADI, K., LESCHINSKI, J., LINDNER, F. Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of glycerol. Green chemistry, v. 10, p. 13-30, 2008.

BLANCO, M.; BENEYTO, R.; CASTILLO, M.; PORCEL, M. Analytical control of an esterification batch reaction between glycerine and fatty acids by near-infrared spectroscopy. Analytica Chimica Acta, 521, p. 143-148, 2004.

BOUÇAS, C. Glicerina de biodiesel inunda mercado no país e derruba preços, 2007. Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/noticias/biodiesel/glicerina-biodiesel-inunda-mercado-pais-derruba-precos-02-05-07.htm>, consultado em janeiro de 2008.

BOUMA, K.; SCHAKEL, D.J. Migration of phthalates from PVC toys into saliva stimulant by dynamic extraction. Food Additives and contaminants, v. 19, n. 6, p. 602-610, 2002.

BROOKS, G.A. US Patent 6743821 – Glycerol-lactate esters for use as an energy supplement during exercise and recovery, 2004. Disponível em, <http://www.patentstorm.us/patents/6743821.html>, consultado em outubro de 2008.

BUCCI, D.Z. Avaliação de embalagens de PHB (poli (ácido 3-hidroxibutírico)) para alimentos. Dissertação de Mestrado, UFSC, Florianópolis, 2003.

CANEVAROLO, JR.S.V. Ciência dos Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2002.

CANEVAROLO, JR.S.V. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo: Artiber Editora, 2004.

CHANDRA, R.; RUSTIGI, R. Biodegradable polymers. Program, Polymer Science, n. 23, p. 1273-1335, 1998.

CHEN, G.Q.; WU, Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials. Biomaterials, v. 26, p. 6565-6578, 2005.

CHOI, J.S., PARK, W.H. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). Polymer Testing, v. 23, p. 455-460, 2004.

DAI, Z.W., ZOU, X.H., CHEN, G.Q. Poly(93-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) as an injectable implant system for prevention of post-surgical tissue adhesion. Biomaterials, p. 1-9, 2009.

DAILEY, L. A. E KISSEL, T. New poli(lactic-co- glycolic acid) derivatives: modular polymers with tailored properties. Drug delivery/formulation and nanotechnology, v.2, p.7-13, 2005.

DOU, B., DUPONT, V., WILLIAMS, P.T., CHEN, H., DING, Y. Thermogravimetric kinetics of crude glycerol. Bioresource Technology, v. 100, p. 2613-2620, 2009.

FERRUTI, P. *et al.* Polycaprolactone-poly(ethylene glycol) multiblock copolymers as potential substitutes for di(ethylhexyl) phthalate in flexible poly(vinyl chloride) formulations. Biomacromolecules, v.4, p. 181-188, 2003.

FISHMAN, M. L.; COFFIN, D. R.; KONSTANCE, R. P.; ONWULATA, C. I. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. Carbohydrate Polymers, v.41, p. 317–325, 2000.

FIUME, M.Z. Final report on the safety assessment of triacetin. International Journal of Toxicology, v.22, p. 1-10, 2003.

FOUAD, M.M.K.; EL SAYED, A.M.; MAHDY, A.N. Migration of DINP and DOP plasticizers from PVC sheets into food. Environmental Management and Health, v. 10, n. 5, p. 297-302, 1999.

FRINGANT, C.; RINAUDO, M.; FORAY, M.F.; BARDET, M. Preparation of mixed esters of starch or use of an external plasticizer: two different ways to change the properties of starch acetate films. Carbohydrate Polymers, v.35, p. 97-106, 1998.

GANICHEVA, T.S.; DINEV, P.D.; BUKOVSKA, K.G. Investigation on the effect of the acid number of the plasticizer on some PVC properties. Journal of Applied Polymer Science, v. 28, p. 1551-1559, 1983.

GAO, M.T., SHIMAMURA, T., ISHIDA, N., TAKAHASHI, H. Application of metabolically engineered *Saccharomyces cerevisiae* to extractive lactic acid fermentation. Biochemical Engineering Journal, v. 44, p.251-255, 2009.

GONÇALVES, V.L.C; PINTO, B.P; SILVA, J.C; MOTA, C.J.A. Acetylation of glycerol catalyzed by different solid acids. Catalysis Today, article in press, 2008.

HUANG, C.P., CHEN, X.M., CHEN, Q.Z. Biomimetic construction of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/apatite composite materials by an alternate incubation process. Materials Letters, v. 62, p. 1499-1502, 2008.

HYON, S.H.; JAMSHIDI, K.; IKADA, Y. Synthesis of polylactides with different molecular weights. Biomaterials, v.18, n.22, p. 1503-1508, 1997.

ITO, F.; FUJIMORI, H. e MAKINO, K. Incorporation of water-soluble drugs in PLGA microspheres. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, v.54, n.2, p.173-178, 2007

JOHN, R.P., ANISHA, G.S., NAMPOOTHIRI, K.M., PANDEY, A. Direct lactic acid fermentation: Focus on simultaneous saccharification and lactic acid production. Biotechnology Advances, v. 27, p. 145-152, 2009.

JOHNSON, K.; HATHAWAY, R.; LEUNG, P. ; FRANZ, R. Effect of triacetin and polyethylene glycol 400 on some physical properties of hydroxypropyl methylcellulose free films. International Journal of Pharmaceutics, v.73, p. 197-208, 1991.

KARINEN, R.S.; KRAUSE, A.O.I. New biocomponents from glycerol. Applied Catalysis A: General, v. 306, p. 128-133, 2006.



KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L.P. Manual de Biodiesel. São Paulo: Edgard Blücher Editora, 2006.

KONDYLI, E.; DEMERTZIS, P.G.; KONTOMINAS, M.G. Migration of dioctylphthalate and dioctyladipate plasticizers from polyvinylchloride films into olive oil. Food Chemistry, v. 36, p. 1-10, 1990.

KOVACIC, T.; MRKLIC, Z. The kinetic parameters for the evaporation of plasticizers from plasticized poly(vinyl chloride). Thermochim Acta, 381, p. 49-60, 2002.

KRANZ, H. e BODMEIER, R. A novel *in situ* forming drug delivery system for controlled parenteral drug delivery. International Journal of Pharmaceutics, v.332, p.107-114, 2007.

KRICHELDORF, H.R.; SAUNDERS, K.; BOETTCHER, C. Polylactones: 31. Sn(II)octoate-initiated polymerization of L-lactide: a mechanistic study. Journal Polymer, v. 36, n.6, p. 1253-1259, 1995.

LAKSHMI, S.; JAYAKRISHNAN, A. Synthesis, surface properties and performance of thiosulphate-substituted plasticized poly(vinyl chloride). Biomaterials, v. 23, p. 4855-4862, 2002.

LI, X.; LIU, L.K.; WANG, M.; WONG, S.Y.; TJIU, W.C.; HE, C.B.; GOH, S.H.; LI, J. Improvind hydrophilicity, mechanical properties and biocompatibility of poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] through blending with poly[(R)-3-hydroxybutyrate]-alt-poly(ethylene oxide). Acta Biomaterialia, article in press, 2008.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. Química Nova, v.27, p. 670-673, 2004.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. Caracterização de Polímeros. Rio de Janeiro: e - papers, 2001.

MAGLIOZZI, R.; NARDACCI, R.; SCARSELLA, G.; DI CARLO, V.; STEFANINI, S. Effects of the plasticizer DEHP on lung of newborn rats: catalase immunocytochemistry and morphometric analysis. Histochemistry and Cell Biology, 120, p. 41-49, 2003.

MARCILLA, A.; GARCIA, S., GARCIA-QUESADA, J.C. Migrability of PVC plasticizers. Polymer Testing, v. 27, p. 221-233, 2008.

MELO, N.R. Migração de plastificantes e avaliação de propriedades mecânicas de filmes de poli(cloreto de vinila) para alimentos. Tese de doutorado, UFV, 2007.

MOTA, C.J.A. Gliceroquímica: A Petroquímica Renovável. Periódico Tchê Química, v.3, n. 6, p. 26-31, 2006.

MOTTA, A.C.; DUEK, E.A.R. Síntese e caracterização do copolímero poli (L-co-D,L Ácido Láctico). Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 1, p. 26-32, 2006.

MRKLIC, Z.; KOVACIC, T. Thermogravimetric investigation of volatility of dioctyl phthalate from plasticized poly(vinyl chloride). Thermochim Acta, v. 322, n. 2, p. 129-135, 1998.

NELSON, D. L.; COX, M. Lehninger principles of biochemistry. São Paulo: Sarvier Editora, 2006.

NERIN, C.; CACHO, J.; GANCEDO, P. Plasticizers from printing inks in a selection of food packagings and their migration to food. Food Additives and Contaminates, v. 10, p. 453-460, 1993.

OSSELTON, M.D.; WIDDOP, B. Clarke's Analysis of Drugs and Poisons. 3. ed. Pharmaceutics press, v.1, 2004.

PAULA, J.P.; FARAGO, P.V.; BINHARA, P.B.; SILVA, S.A.; ZAWADZKI, S.F. Determination of hydroxyl number in aliphatic polyesters and polyethers using a colorimetric method. Polymer Testing, v.27, p.675-678, 2008.

PAULA, J.P. Síntese, caracterização e avaliação biológica de poliésteres biodegradáveis e sua utilização na preparação de nanopartículas. Tese de doutorado, UFPR, 2009.

PENG, S., AN, Y., CHEN, C., FEI, B., ZHUANG, Y., DONG, L. Isothermal crystallization of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). European Polymer Journal, v. 39, p. 1475-1480, 2003.

PITA, V.J.R.R.; SAMPAIO, E.E.M.; MONTEIRO, E.E.C. Mechanical properties evaluation of PVC/plasticizers and PVC/thermoplastic polyurethane blends from extrusion processing. Polymer Testing, v. 21, p. 545-550, 2002.

RABELLO, M.S. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artliber Editora, 2000.

RAHMAN, M., BRAZEL, C.S. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. Progress in Polymer Science, v. 29, p. 1223-1248, 2004.

RIBANI, M. validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

ROBRA, S.; ALMEIDA NETO, J.A.; CRUZ, R.S. Usos alternativos para a glicerina resultante da produção de biodiesel: Parte 1 – Compostagem. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, 2006. Disponível em: <<http://www.rbb.ba.gov.br/arquivo/401/pdf>>, consultado em outubro de 2008.

RODOLFO, JR.A.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. Tecnologia do PVC. São Paulo: ProEditores / Braskem, 2002.

RODOLFO, JR.A.; MEI, L.H.I. Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 17, n. 3, p. 263-275, 2007.

ROICE, M.; SUBHASHCHANDRAN, K.P.; GEAN, A.V.; FRANKLIN, J.; RAJASEKHARAN PILLAI, V.N. Synthesis and characterization of glycerol

dimethacrylate cross-linked polymethyl methacrylate: a resin for solid phase peptide synthesis. Polymer, v. 44, p. 911, 2003.

SANTANA, G.M. Efeitos do plastificante DEHP – di(2-etilexil)ftalato sobre o sistema reprodutor de ratos wistar. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, 2002.

SEYMOR, R.B. Progress in plasticizers, flame retardants and coupling agents. Popular plastics, v. 28, n. 9, p. 11-15, 1983.

SHARMAN, M.; READ, W.A.; CASTLE, L.; GILBERT, J. Levels of di-(2-ethylhexyl) phthalate and total phthalate esters in milk, cream, butter, and cheese. Food Additives and Contaminants, v. 11, p. 375-385, 1994.

SHEA, K.M. Pediatric Exposure and Potential Toxicity of phthalate Plasticizers. American Academy of Pediatrics, v. 111, n. 6, p. 1467-1474, 2008.

SODERGARD, A.; STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. Progress in Polymer Science, v.27, p. 1123-1163, 2002.

SOLOMONS, G.T.W.; MACEDO, H. Química Orgânica. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora, 1996.

SOLVAY INDUPA, 2009. Disponível em <[www.solvayindupa.com](http://www.solvayindupa.com)>, consultado em maio de 2009.

SOUZA, W. Técnicas básicas de microscopia eletrônica aplicadas às ciências biológicas. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica, p.1-44, 1998.

TAO, J.; SONG, C.; CAO, M.; HUB, D.; LIU, L.; LIU, N.; WANG, S. Thermal properties and degradability of poly(propylene carbonate)/poly (b-hydroxybutyrate-

co-b-hydroxyvalerate)(PCC/PHBV) blends. Polymer Degradation and Stability, v. 94, p. 575-583, 2009.

U.S. Food and Drug Administration, 2001. Safety assessment of di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP) released from PVC medical devices. Center for Devices and Radiological Health, FDA, 60 pp.

VINHAS, G.M.; SOUTO-MAIOR, R.M.; LAPA, C.M.; ALMEIDA, Y.M.B. Degradation studies on plasticized PVC films submitted to gamma radiation. Materials Research, v. 6, p. 497-500, 2003.

VINHAS, G.M. Estabilidade à radiação gama do poli (cloreto de vinila) aditivado e do poli (cloreto de vinila) quimicamente modificado. Tese de doutorado, UFPE, Recife, 2004.

WADEY, B.L. Plasticizers. Encyclopedia of Physical Science and Technology, p. 441-456, 2004.

WAHL, H.G.; HONG, K.; HOFFMANN, A.; HARING, H.; LIEBICH, H.M. Identification of plasticizers in medical products by a combined direct thermodesorption-cooled injection system and gas chromatography-mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 847, p. 1-7, 1999.

WAHL, H.G.; HONG, K.; HILDENBRAND, S.; RISLER, T.; LUFT, D.; LIEBICH, H. 4-Heptanone is a metabolite of the plasticizer di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP) in haemodialysis patients. Nephrology Dialysis Transplantation, 19, p. 2576-2583, 2004.

WANGA, S.; SONGB, C.; CHENA, G.; GUOA, T.; LIUB, J.; ZHANG, B.; TAKEUCHIC, S. Characteristics and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/organophilic montmorillonite (PHBV/OMMT) nanocomposite. Polymer Degradation and Stability, v. 87, p. 69-76, 2005.

WILHELM, H. M.; SIERAKOWSKI, M.R.; SOUZA, G. P.; WYPYCH, F. Starch films reinforced with mineral clay. Carbohydrate Polymers, v. 52, p. 101-110. 2003.

WILSON, R.; VAN SCHIE, B.J.; HOWES, D. Overview of the preparation, use and biological studies on polyglycerol polyricinoleate (PGPR). Food Chemistry Toxicology, v. 36, p. 711-718, 1998.

WITTICH, P.; THEMANN, A.; VORLOP, K.D. Conversion of glycerol to 1,3-propanediol by a newly isolated thermophilic strain. Biotechnology Letters, v. 23, p. 463-466, 2001.

YANG, S.L., WU, Z.H., YANG, W., YANG, M.B. Thermal and mechanical properties of chemical crosslinked polyactide (PLA). Polymer Testing, v.27, p. 957-963, 2008.

YOSHIGA, A.; TOFFOLI, S.M.; WIEBECK, H. Estudo do composto PVC reciclado/ $\text{CaCO}_3$  em pastas vinílicas. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 14, n. 3, p. 134-141, 2004.

YU, Q.; SELVADURAI, A.P.S. Mechanical behaviour of a plasticized PVC subjected to ethanol exposure. Polymer Degradation and Stability, 89, p. 109-124, 2005.

ZAIONCZ, S. Estudo do efeito de plastificação interna do PVC quimicamente modificado. Dissertação de Mestrado, UFPR, Curitiba, 2004.

ZAWADZKI, S.F. Poliésteres oligoméricos como plastificantes para PVC. Dissertação de Mestrado, UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.

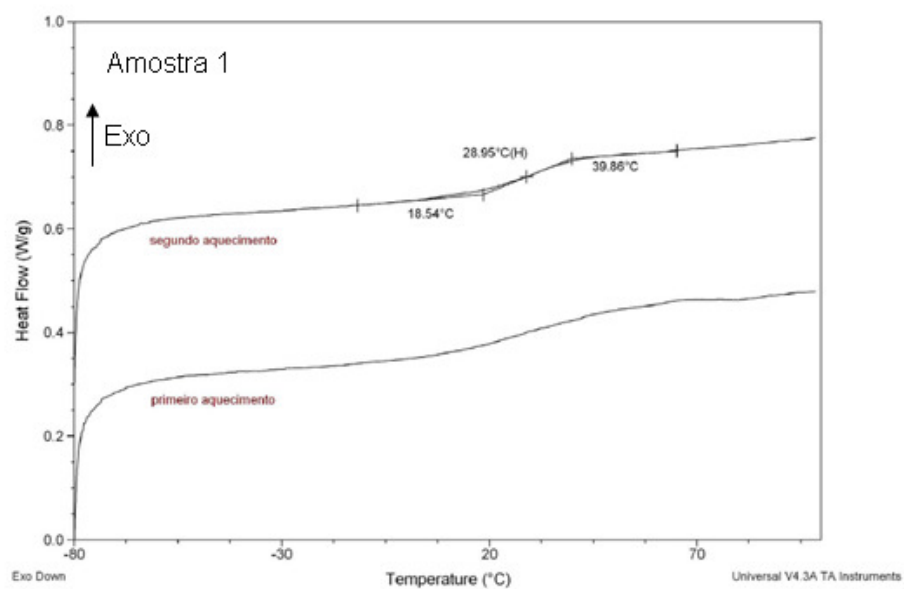
ZAWADZKI, S.F.; TABAK, D.; AKCELRUD, L. Poly (diethylene glycol adipate): A study of its behavior as a PVC plasticizer. Polymer – Plastics Technology and Engineering, 32, p. 155-165, 1993.

ZHANG, J., XU, J., WANG, H., JIN, W., LI, J. Synthesis of multiblock thermoplastic elastomers based on biodegradable poly (lactic acid) and polycaprolactone. Materials Science and Engineering C, v.29, p. 889-893, 2009.

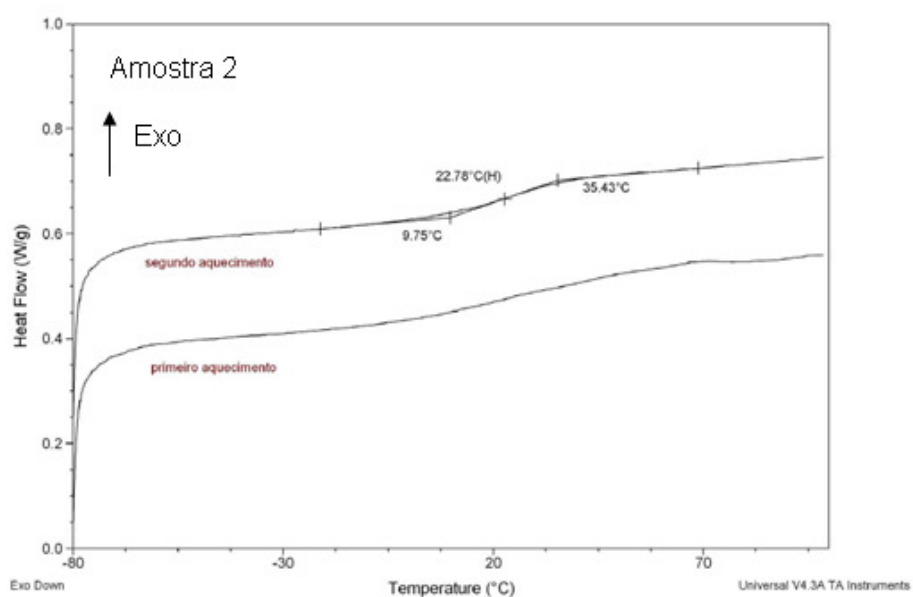
## ANEXO 1

Variação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do PVC com a incorporação de plastificantes

Amostra 1: PVC + 10% DOP

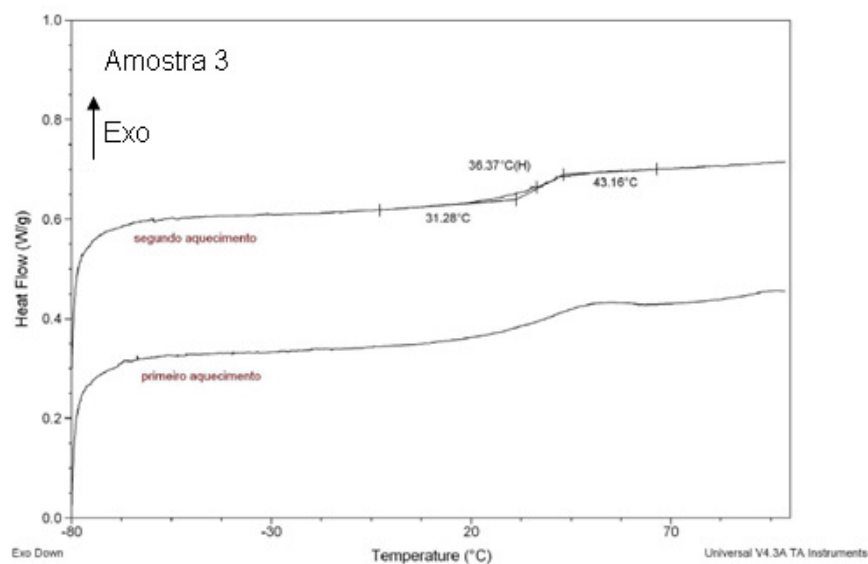


Amostra 2: PVC + 20% DOP

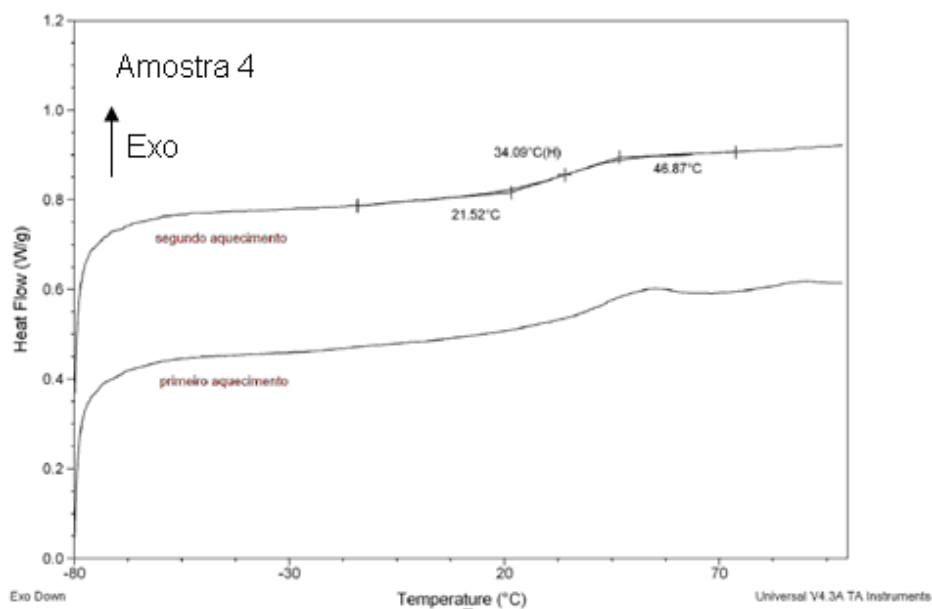




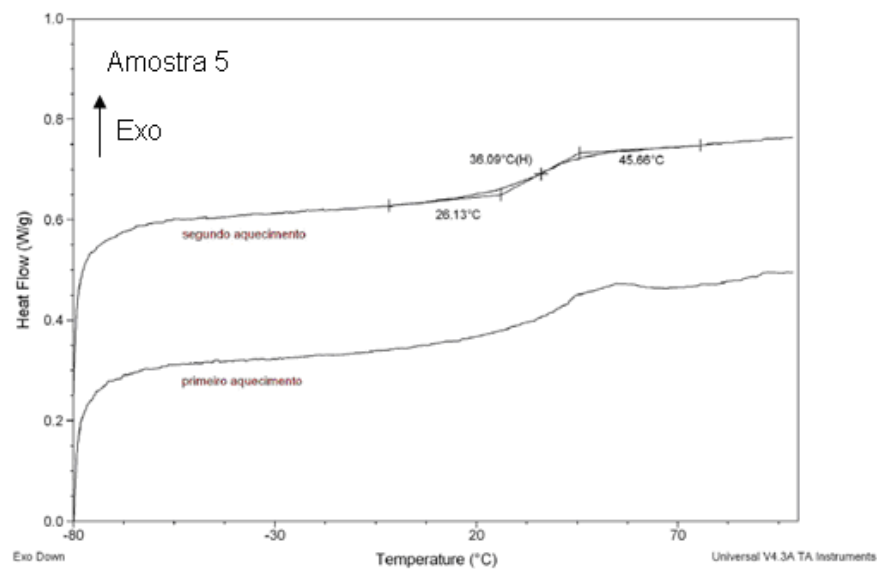
## Amostra 3: PVC + 10% GLIALAC



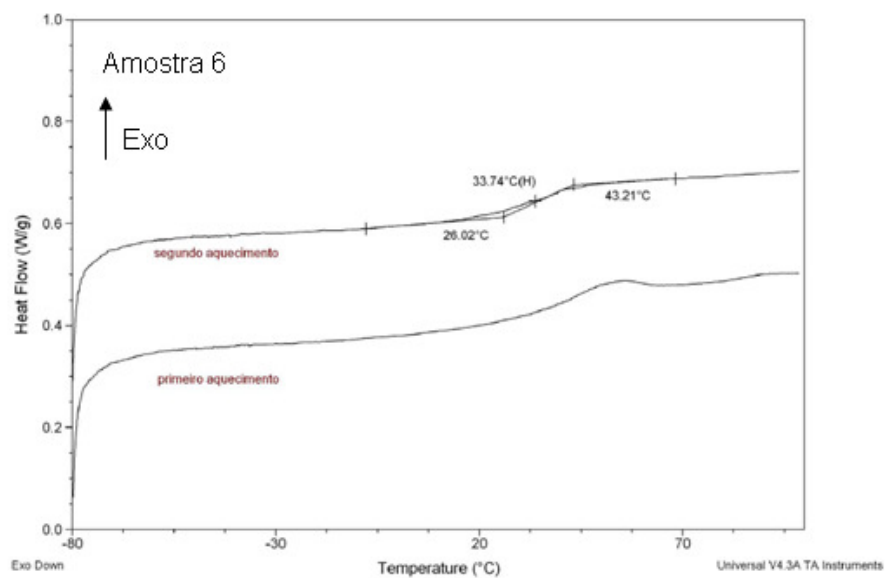
## Amostra 4: PVC + 20% GLIALAC



### Amostra 5: PVC + 3% DOP + 7% GLIALAC



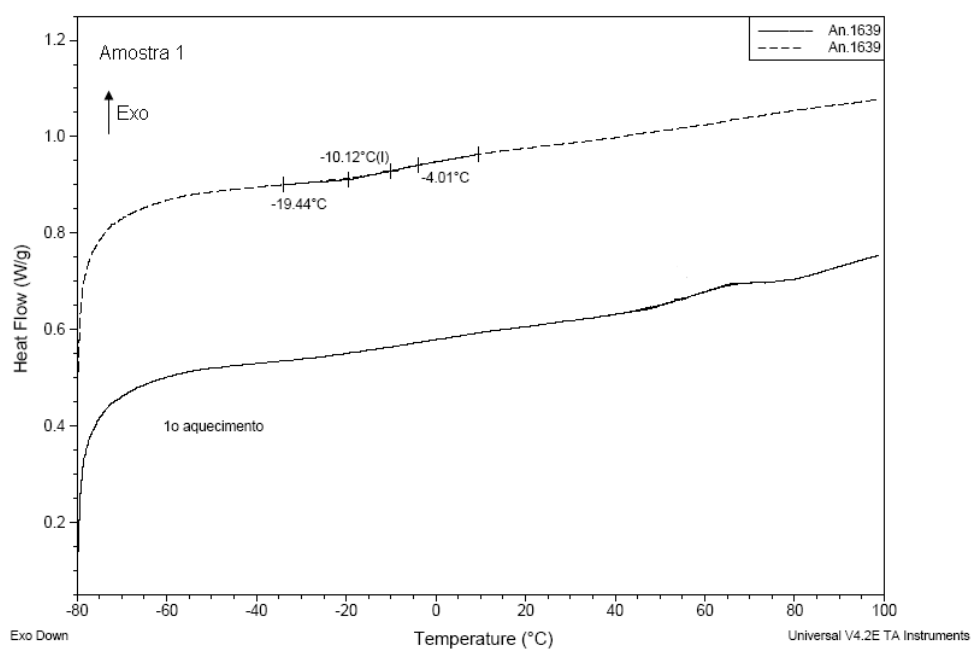
### Amostra 6: PVC + 3% DOP + 17% GLIALAC



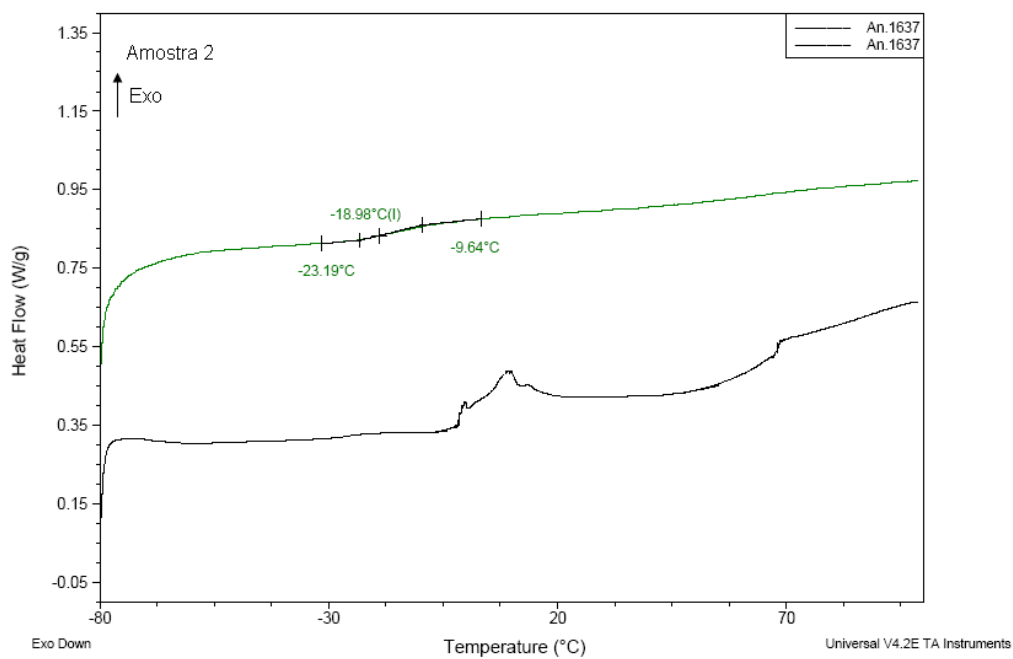
## ANEXO 2

Variação da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do PHBV puro e com a incorporação de plastificantes

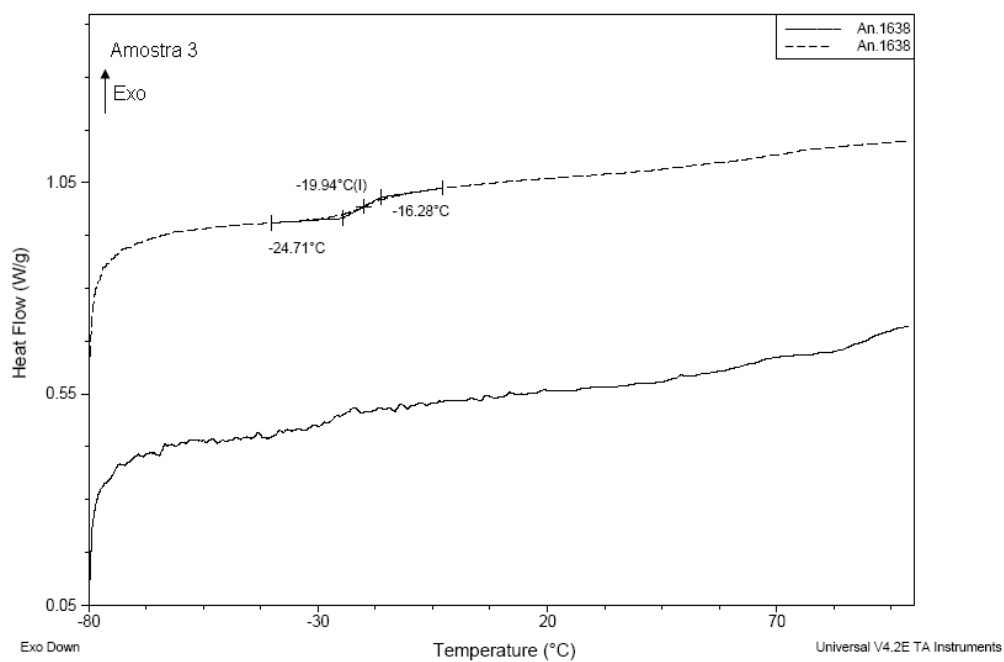
### Amostra 1: PHBV Puro



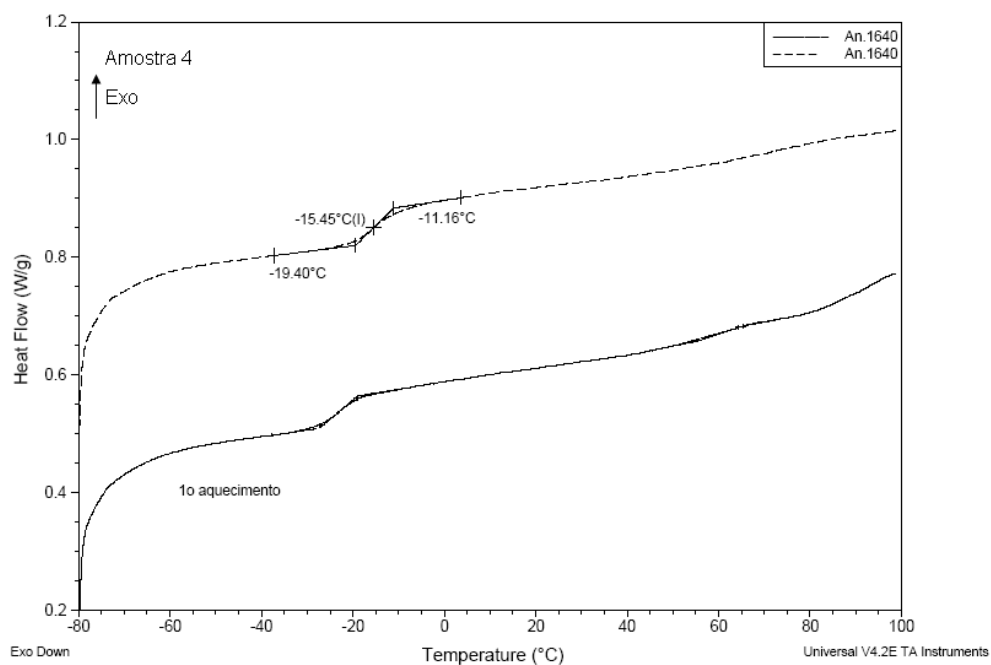
### Amostra 2: PHBV + 30% GLIAL



### Amostra 3: PHBV + 50% GLIAL



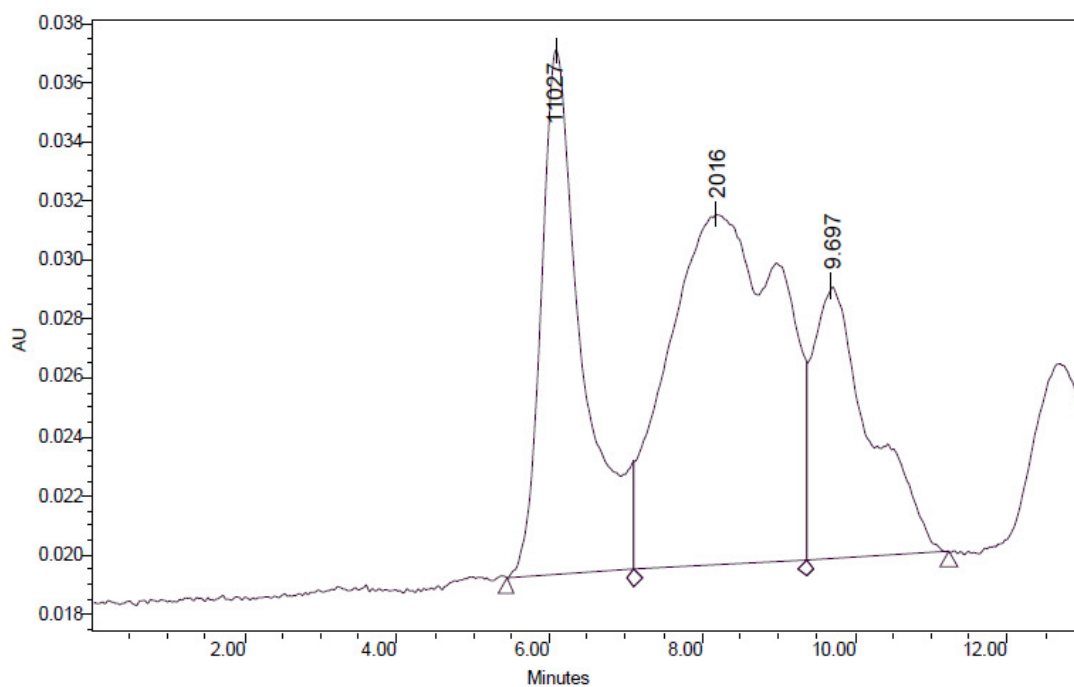
### Amostra 4: PHBV + 70% GLIAL



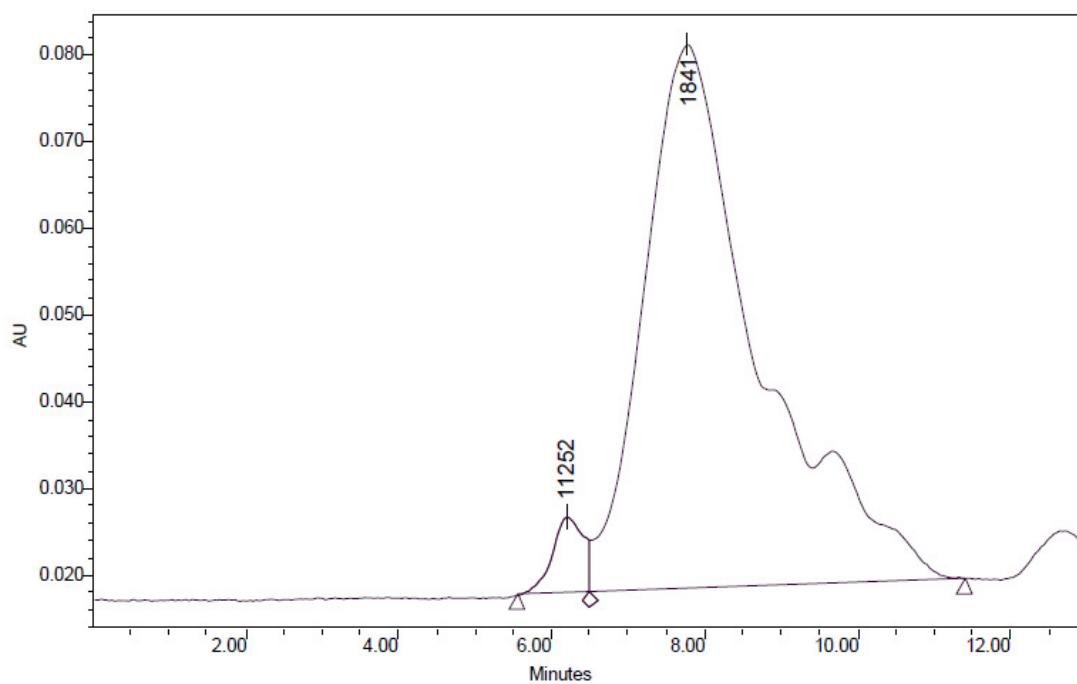
**ANEXO 3**

Cromatogramas de SEC para os produtos das reações utilizando a temperatura de 140°C

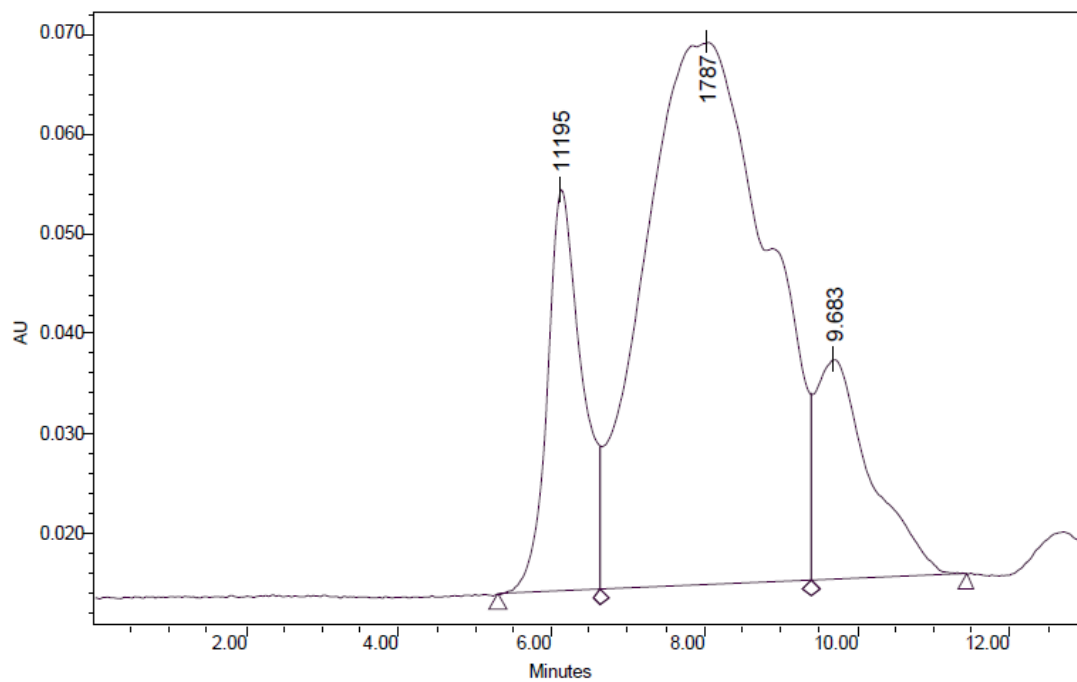
Cromatograma de SEC para o produto GLIAL (reação 3)



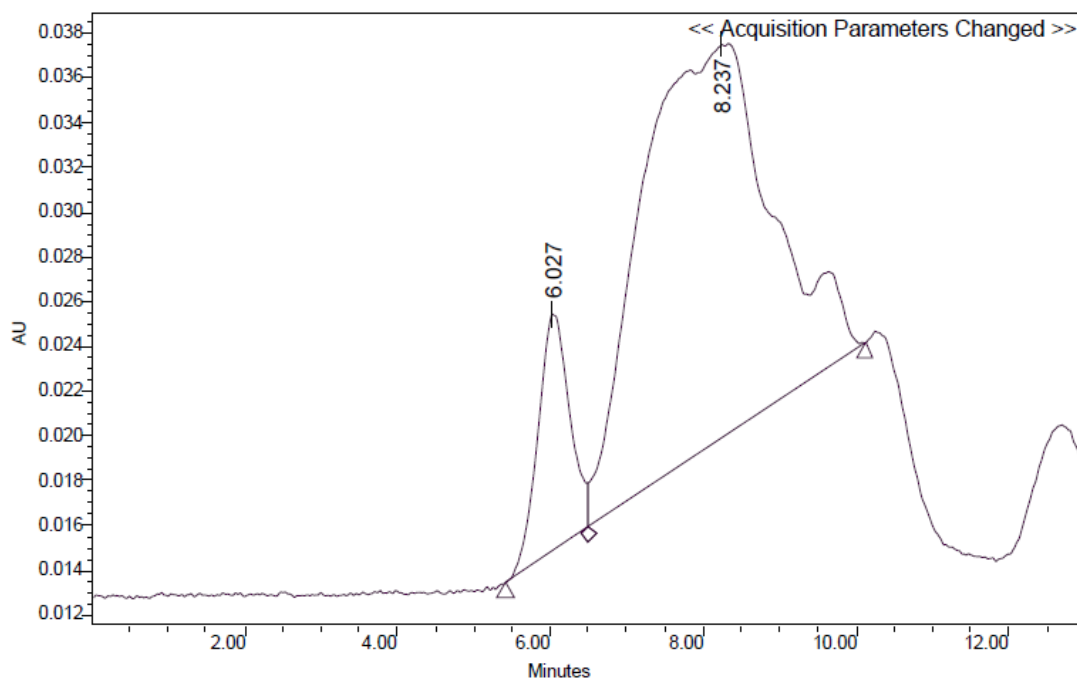
Cromatograma de SEC para o produto GLIAL (reação 4)



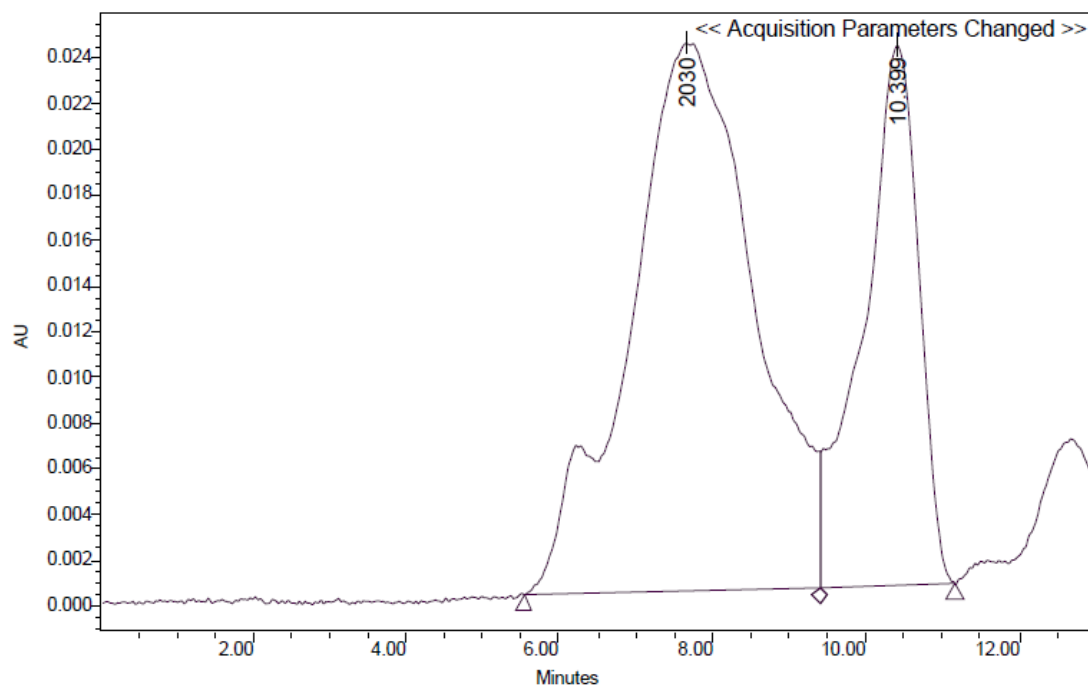
Cromatograma de SEC para o produto GLIAL (reação 7)



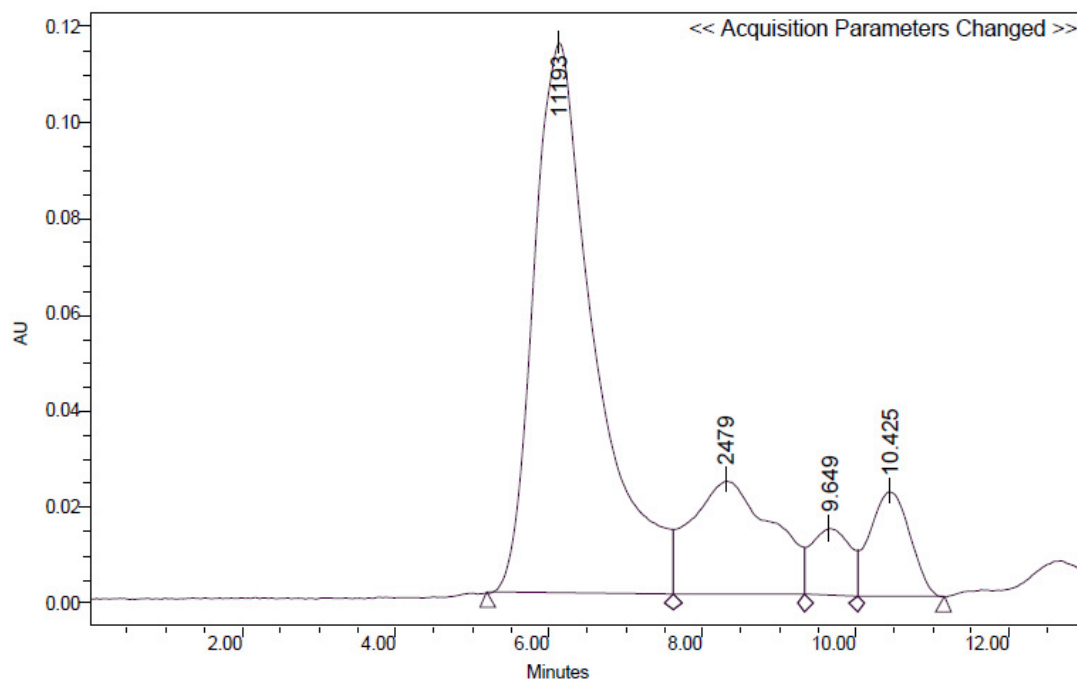
Cromatograma de SEC para o produto GLIAL (reação 8)



Cromatograma de SEC para o produto GLIALAC



Cromatograma de SEC para o poli (ácido láctico) - PAL



## Curva de calibração obtida por SEC

